Ю. Н. КУКУШКИН

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ



ЛЕНИНГРАД
«ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1987

УДК 541.49

Рецензенты: д-р хим. наук проф. *С. Л. Давыдова*,
д-р хим. наук проф. *Р. Н. Щелоков*

УДК 541.49

Кукушкин Ю. Н.
Реакционная способность координационных соединений. — Л.: Химия, 1987. 288 с.

Изменение реакционной способности молекул или ионов в результате их координации к иону металла рассмотрено с позиций разработки теории гомогенного катализа. Обобщены экспериментальные и теоретические данные с целью выявления закономерностей изменения реакционной способности координационных соединений в зависимости от разных факторов и их использования для описания и интерпретации механизмов реакций, лежащих в основе различных промышленных процессов.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся катализом металлокомплексными соединениями, а также студентов и преподавателей химико-технологических вузов.

Табл. 9. Ил. 12. Библиогр. список: 191 назв.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ КУКУШКИН

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор **В. И. Позина**
Техн. редактор **Л. Ю. Коровенко**
Корректор **Л. С. Лазоренко**
Переплет художника **Ю. Б. Осенчакова**

ИБ № 2039

Сдано в набор 29.10.86. Подп. в печать 28.07.87. М-24234. Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 1. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18,0. Усл. кр.-отт. 18,0. Уч.-изд. л. 17,93. Тираж 5000 экз. Зак. № 830. Цена 3 р. Изд. № 2978.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение,
191186, Ленинград, Невский пр., 28.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

К $\frac{1802000000\text{-}001}{050(01)\text{-}87}$ 1-87

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Координационные соединения широко используются в химии в различных процессах. Особенно интенсивно они применяются в качестве гомогенных и нанесенных катализаторов. Химические превращения координационных соединений и их лигандов лежат в основе многих каталитических процессов.

Установлено, что координационные соединения способны активировать молекулы алкенов и алкинов, оксида углерода, кислорода и др. Это открывает широкие возможности для разработки новых каталитических процессов. Катализаторы на основе координационных соединений переходных металлов в ряде случаев позволяют работать в значительно более мягких условиях, чем классические гетерогенные катализаторы. Часто они отличаются более высокой активностью и селективностью.

XXVII съезд КПСС в «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» поставил перед советскими химиками задачу развивать научные основы катализа. На использовании координационных соединений основаны такие многотоннажные производства органических веществ, как гидроформилирование алкенов, полимеризация алкенов, получение ацетальдегида из этилена, уксусной кислоты карбонилированием метанола.

За последние 15 лет появилось много новых фактических данных о различных превращениях координационных соединений. Назрела необходимость их систематизации и обобщения. Автор стремился решить часть этой задачи в предлагаемой читателю книге, поскольку внимание в ней сосредоточено главным образом на реакциях координированных лигандов.

Исследование реакционной способности координированных лигандов — увлекательная и перспективная область химии. В настоящее время в такие работы включились многие научные центры и научные коллективы. К сожалению, доля работ в этом направлении, выполняемая в нашей стране, невелика.

Автор надеется, что настоящая книга будет способствовать увеличению числа исследователей реакционной способности координационных соединений — этой широкодоступной и увлекательной проблемы химии.

Автор считает приятным долгом выразить признательность Н. В. Воробьеву-Десятовскому, Н. С. Паниной, В. В. Сибирской, В. Б. Украинцеву и особенно Л. И. Данилиной за помощь в подготовке рукописи.

Полезные замечания и ценные пожелания сделаны рецензентами книги профессорами С. Л. Давыдовой и Р. Н. Щелоковым. Автор с благодарностью принял их и учел при окончательной подготовке рукописи.

По своему характеру книга касается химии самых разнообразных классов органических и неорганических соединений, поэтому автор полностью отдает себе отчет в том, что в ней могут

быть недочеты и упущения. Он с благодарностью примет все пожелания и замечания читателей и просит направлять их в адрес издательства.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ДМА — диметилацетамид
ДМСО — диметилсульфоксид
ДМФА — диметилформамид
ТГФ — тетрагидрофуран
Alk — алкил
Ar — арил
Bipy — α,α′-бипиридил (2,2′-бипиридил)
Bu — бутил
Cp — циклопентадиенильный анион
CpMe — метилциклопентадиенильный анион
Das — *о*-фениленбис(диметиларсин)
Diene — диен
Dim — диимин
Dma — 1,1-диметилаллен
Dmpe — бис(диметилфосфиноэтан)
Dppe (P—P) — бис(дифенилфосфиноэтан)
(P=P) — бис(дифенилфосфиноэтилен)
(P—N) — (β-дифенилфосфино)пиридинэтан
Dppm — бис(дифенилфосфинометан)
Edas — *о*-фениленбис(диэтиларсин)
En — этилендиамин
Et — этил
Hal — галогенидный ион
H_2D — диметилглиоксим
HD — диметилглиоксиматный анион
Hx — гидроксиламин
Me — метил
Ph — фенил
Phen — *о*-фенантролин
Pr — пропил
Py — пиридин
MePy — метилпиридин
RPy — алкилпиридин
Thio — тиомочевина
Tmen — *N*,*N*,*N*′,*N*′-тетраметиленэтилендиамин
Try — 2,2′,6′,2″-терпиридил

ВВЕДЕНИЕ

Переход химического соединения из свободного состояния в координированное почти неминуемо связан с изменением его реакционной способности. Реакционная способность может усиливаться или ослабляться, но практически никогда не остается неизменной. История вопроса реакционной способности координированных лигандов началась еще до создания А. Вернером координационной теории, т. е. до того как появилось само понятие координированного лиганда*.

Вероятно, первым исследователем, осуществившим химическое превращение внутрисферного лиганда, был Г. Ф. Буфф. При обработке растворов $H_4[Fe(CN)_6]$ хлоридом водорода в этиловом спирте в 1854 г. он выделил соединение состава $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$ и полагал, что проэтилировалось четыре цианидных лиганда и в состав продукта реакции входят две молекулы этилхлорида и шесть молекул кристаллизационной воды. Продукт реакции можно было бы выразить формулой $[Fe(CNC_2H_5)_4(CN)_2]\cdot 2C_2H_5Cl\cdot 6H_2O$. Опыты Г. Ф. Буффа через 30 лет были повторены М. Фройндом, который также выделил соединение состава $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$. Однако на основании химического поведения данного соединения Фройнд пришел к заключению, что цианидные лиганды в ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при взаимодействии со спиртами в присутствии HCl превращаются в иминоэфир муравьиной кислоты. Таким образом, строение соединения, впервые полученного Буффом, в привычной для нас форме можно записать следующим образом:

$$\left[Fe\left(HC{\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}}\right)_6\right]Cl_2.$$

Большой интерес представляет цикл исследований, выполненный в 1870—1872 гг. М. П. Шютценбергером, который получил и исследовал соединения платины с PCl_3. Он четко и надежно установил, что PCl_3, координированный к Pt(II), например в соединении $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$, при взаимодействии с водой или спиртами без разрыва связи платина—фосфор превращается соответственно в фосфористую кислоту или ее эфир:

$$[Pt(PCl_3)_2Cl_2] + 6H_2O \longrightarrow [Pt\{P(OH)_3\}_2Cl_2] + 6HCl;$$
$$[Pt(PCl_3)_2Cl_2] + 6ROH \longrightarrow [Pt\{P(OR)_3\}_2Cl_2] + 6HCl.$$

Работы М. П. Шютценбергера сделали доступными для химиков комплексные соединения различных металлов с фосфористой кислотой и ее эфирами. Известно, что свободная фосфористая кислота двухосновна. Атом фосфора в ней пятивалентен и

* В книге исторический материал трактуется с позиции координационной теории Вернера.

не имеет неподеленных электронных пар. Существование координированной к иону металла фосфористой кислоты свидетельствовало о другой таутомерной форме. Таким образом, синтез Шютценбергером комплексов Pt(II) с фосфористой кислотой в свое время явился аргументом в пользу предположения о таутомерном равновесии $HP(O)(OH)_2 \rightleftharpoons P(OH)_3$

В конце прошлого века А. Вернер и С. М. Иергенсен независимо друг от друга установили, что некоторые хлоридные комплексы Co(III) способны взаимодействовать с ионами Ag(I). Последние в этих реакциях присоединяются к внутрисферному хлоридному лиганду с образованием комплексов типа $[Co(ClAg)(NH_3)_4Cl]SO_4$. Со временем накопилось много экспериментальных фактов, свидетельствующих об остаточном сродстве внутрисферных галогенидных и тиоцианатных ионов к ионам Ag(I), Hg(II), а также льюисовым кислотам $SnCl_2$, $AlCl_3$.

В 1908 г. К. А. Гофманн и Г. Бугге изучали поведение ацетонитрильного комплекса $[Pt(NCCH_3)_2Cl_2]$ в водном растворе в присутствии солей Ag(I) и выделили продукт, в котором ацетонитрил был превращен в ацетамид:

$$RCN + H_2O \rightleftharpoons RC{\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix}}$$

Гидролизу внутрисферных нитрилов посвящено большое число исследований. Л. А. Чугаев в 1921 г. осуществил гидролиз внутрисферного цианатного лиганда. Он ввел ион NCO^- в комплекс *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и получил в растворе комплекс $[Pt(NH_3)_2(NCO)Cl]$. При нагревании подкисленного соляной кислотой раствора этого комплекса цианатный лиганд превращался в карбаминовую кислоту:

$$\begin{bmatrix}NH_3 & & NCO\\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl\end{bmatrix} \xrightarrow{H_2O,\ t} \begin{bmatrix}NH_3 & & NHCOOH\\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl\end{bmatrix} \xrightarrow{HCl,\ t}$$
$$\longrightarrow \begin{bmatrix}NH_3 & & NH_2COOH\\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl\end{bmatrix}Cl \longrightarrow \begin{bmatrix}NH_3 & & NH_3\\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl\end{bmatrix}Cl + CO_2.$$

Вследствие неустойчивости она распадалась на CO_2 и NH_3. Последний оставался во внутренней сфере образующегося комплекса $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$. Аналогичному превращению подвергаются цианатные лиганды в комплексах Cr(III), Co(III), Ru(III), Rh(III) (см. раздел 16.4).

Указанные факты являются вехами на пути развития исследований реакционной способности координированных лигандов.

Одним из первых химиков, которые возвели в ранг проблемных вопрос об изменении свойств лигандов при их вхождении во внутреннюю сферу комплексов, был А. А. Гринберг. В 1927 г. он сделал доклад «Об изменении реактивности комплексно-связанных молекул».

Интенсивное изучение этой проблемы началось лишь в 60-х годах. Тогда и появились первые обзорные статьи и монографии на данную тему.

В 1962 г. в рамках американского химического общества состоялся симпозиум по реакциям координированных лигандов и гомогенному катализу. Его материалы были опубликованы в США отдельной книгой. В 1968 г. вышла книга М. М. Джонса «Реакционная способность лигандов и катализ» (N. Y.; London: Academic Press). Имеется перевод на русский язык книги Дж. Кендлин, К. Тейлор и Д. Томпсон «Реакции координационных соединений переходных металлов» (М.: Мир, 1970).

Таким образом, изучение реакций с участием внутрисферных лигандов имеет довольно большую историю. Однако проблема изменения реакционной способности лигандов в результате их координации к иону металла привлекла к себе широкое внимание в связи с интенсивным использованием ионов металлов и их комплексных соединений в качестве гомогенных катализаторов. Практически все химики единодушны во мнении, что активация молекул в металлокомплексном катализе происходит в результате их координации. Отсюда понятны стимулы для написания монографий: «Реакции координированных лигандов и гомогенный катализ» (Adv. in Chemistry. Ser. No 37, 1963), Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ «Координация и катализ» (М.: Мир, 1980).

Несмотря на большой интерес химиков различных стран к данной проблеме, пока не создано полной теории, позволяющей предсказывать изменение реакционной способности молекул при их координации к иону металла.

Взаимодействие молекул в процессе химических превращений обычно рассматривают с точки зрения электростатики. Уже такая упрощенная трактовка химических процессов позволяет в ряде случаев определить реакционные центры взаимодействующих молекул. Например, реагент со свободной электронной парой стремится взаимодействовать с другим реагентом, у которого имеется центр с недостатком электронов (электронной плотности). В ходе химических реакций происходит перераспределение электронной плотности и изменение взаимного расположения ядер реагирующих молекул. О результате перераспределения судят по молекулярной структуре конечных продуктов реакции в сравнении со структурой реагентов. Наибольшие трудности возникают при интерпретации стадий химического процесса, т. е. механизма электронного перераспределения.

Значительные успехи в определении реакционных центров в зависимости от электронной структуры реагентов были достигнуты методами квантовой химии. Полную энергию взаимодействия между реагирующими системами приближенно рассматривают в виде нескольких энергетических вкладов. В отдельных случаях из них можно выделить преобладающие. Если разница в уровнях энергий граничных молекулярных орбиталей (МО) реагентов мала, то рассмотрение вкладов взаимодействия этих МО (преимущественно высшей занятой и низшей свободной в паре донор — акцептор) может быть полезно при обсуждении наиболее благоприятных путей химических реакций. Обычно реакция идет между двумя центрами, имеющими наибольшую разность в электронных плотностях на граничных МО. При больших разницах в уровнях энергии между граничными МО реагентов часто только электростатические члены в разложении полной энергии ответственны за взаимодействие атомных центров. Так, одной из характерных особенностей ионных реакций является доминирующая роль кулоновского взаимодействия на ранних стадиях реакции.

При координации лиганда к иону металла, естественно, происходит перемещение электронной плотности, что должно привести к изменению его реакционной способности. Простейший случай — координация лиганда к иону водорода (протонирование лиганда). Протон занимает свободную электронную пару лиганда (реакционный центр) и понижает его нуклеофильные свойства. Квантово-химическим расчетам протонированных молекул посвящено довольно много работ. Гораздо меньше расчетов выполнено для лигандов в комплексах с ионами металлов.

В работах В. И. Барановского и Н. С. Паниной показано, что в комплексах типа $[PtLCl_3]^-$ в лигандах $L=R_2S$, R_2SO, R_3S^+, NH_3, PR_3 наибольшие изменения зарядов происходят на донорных атомах серы, азота, фосфора, хотя по абсолютной величине они невелики и составляют 0,15—0,2 заряда электрона. Одной из причин малого изменения заряда на донорном атоме является «подкачка» на него электронов от соседних атомов и, в частности, от атомов водорода. Заслуживает внимания, что такие небольшие перераспределения электронной плотности приводят к весьма существенным изменениям в свойствах комплексов, например, кислотно-основных. При рассмотрении кислотных свойств координированных молекул воды необходимо учитывать взаимодействие комплекса с растворителем. В процессе переноса протона в объем раствора важную роль играют водородные связи с молекулами воды сольватной оболочки. Для изучения влияния состава комплекса на эти взаимодействия В. И. Барановским и О. В. Сизовой были проведены расчеты электронной структуры систем $[PtLL'L''(H_2O)]^n \cdots H_2O$, в которых один из протонов воды внутренней сферы аквокомплекса образует водородную связь с внешнесферной молекулой воды (n — заряд комплекса). Учет такого взаимодействия приводит к заключению об ослаблении связей О—Н координированной молекулы воды, а, следовательно, усилению ее кислотных свойств.

Для сложных объектов пока нет возможности провести точные квантово-химические расчеты, и поэтому остаются актуальными эмпирические исследования изменения реакционной способности лигандов в процессе координации к иону металла.

Глава 1

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГАНДОВ ПРИ КООРДИНАЦИИ

1.1. ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА И ЭЛЕКТРОН-АКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ ИОНА МЕТАЛЛА

Усиление кислотных свойств. В 1906 г. П. Пфейффер обнаружил ярковыраженные кислотные свойства комплекса $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3$ и установил его обратимое превращение в аквогидроксокомплекс в соответствии с уравнением:

$$[CrPy_2(H_2O)_4]^{3+} \underset{2H^+}{\overset{2OH^-}{\rightleftharpoons}} [CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]^+.$$

Количественной характеристикой кислотных свойств аквокомплексов первым начал заниматься Н. Бьеррум. Позднее таким исследованиям много внимания уделял Й. Н. Бренстед. В работах этих двух ученых было четко показано, что кислотные свойства аквокомплексов зависят от зарядов центрального и комплексного ионов.

Существенным этапом на пути развития теории кислотно-основных свойств координационных соединений было открытие Л. А. Чугаевым амидореакции. В 1915 г. он установил, что при действии щелочи на комплекс $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ получается малорастворимое соединение $[Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]Cl_2$:

$$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 + NaOH \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]Cl_2 + NaCl + H_2O.$$

Таким образом, при координации молекула аммиака утратила основные свойства и стала проявлять кислотные.

Открытие Чугаевым амидореакции позволило Гринбергу [1. с. 371] распространить взгляды Бьеррума и Бренстеда на комплексные соединения металлов с любыми протонсодержащими лигандами. В результате была выведена функциональная зависимость кислотных свойств координационных соединений с протонсодержащими лигандами от ряда факторов, которая является по сей день основным содержанием теории кислотно-основных свойств координационных соединений. Она позволяет не только качественно предсказывать тенденцию в изменении кислотно-основных свойств в зависимости от состава и строения комплекса, но и относительную подвижность протонов в одинаковых, но неравноценно расположенных в комплексе лигандов.

Известно, что молекула аммиака во внутренней сфере комплексных соединений Pt(IV) способна превращаться в дихлорамин, например, в соответствии с уравнениями

$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+ \xrightarrow{2Cl_2} [Pt(NH_3)_2(NCl_2H)Cl_3]^+ + 2HCl;$$

$$[Pt(NH_3)_2(NCl_2H)Cl_3]^+ \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(NCl_2)Cl_3] + H^+.$$

В соответствии с теорией Гринберга из трех молекул аммиака в комплексном ионе

Cl
NH₃ — Pt — NH₃
NH₃ — Cl
Cl
]⁺

наибольшей подвижностью обладает молекула на координате NH_3—Pt—Cl. Ю. Н. Кукушкин установил, что именно она и подвергается превращению в дихлорамин. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова показали, что внутрисферные амины в комплексах Pt(IV) способны нитрозироваться. Нитрозированию также подвергаются амины с наибольшей подвижностью протонов. Подробнее эти реакции будут обсуждены в гл. 7.

Диссоциация протона от координированного лиганда приводит к появлению неподеленной электронной пары. В результате координированный лиганд вновь способен проявлять электрон-донорные свойства. Например, А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным было установлено, что амидокомплексы Pt(IV) способны взаимодействовать с ионами Ag(I):

$$[Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]^{2+} + Ag^+ \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4(NH_2Ag)Cl]^{3+}.$$

Депротонированная электрон-донорная группа может вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие с центральным ионом. Гринберг и Кукушкин обнаружили такое взаимодействие между Pt(IV) и депротонированным этилендиамином. Оказалось, что в щелочной среде комплекс *транс*-$[PtEn_2Cl_2]^{2+}$ самопроизвольно превращается в $[PtEn_2]^{2+}$. В процессе реакции образуются свободные радикалы. На первых стадиях реакции от аминогруппы отщепляется протон с последующим переходом электрона от образующейся имидогруппы на центральный ион:

$$[PtEn_2Cl_2]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Pt(\bar{N}HC_2H_4NH_2)EnCl_2]^+ + H_2O;$$

$$[Pt^{IV}(\bar{N}HC_2H_4NH_2)EnCl_2]^+ \rightleftharpoons [Pt^{III}(\dot{N}HC_2H_4NH_2)EnCl_2]^+.$$

Повторение этого процесса приводит к получению соединения Pt(II). Такой комплексный ион должен содержать радикалы $\dot{N}HC_2H_4NH_2$. Не исключено, что они далее взаимодействуют с водой по схеме:

$$[Pt(\dot{N}HC_2H_4NH_2)_2]^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons [PtEn_2]^{2+} + 2\dot{O}H.$$

Таким образом, усиление склонности координированных лигандов к депротонированию может приводить к проявлению их специфической реакционной способности.

Координация нитрилов приводит к резкому увеличению подвижности протонов α-метиленовой группы. В 1978 г. Саргесон с сотрудниками установили [2], что в фосфатном буферном растворе при pH 6 молекулы нитрилов в комплексах типа $[Co(NH_3)_5NCCH_2R]^{3+}$, где $R = C_6H_5$, $CH = CH_2$, CN, $CO_2C_2H_5$, COOH, легко депротонируются с образованием внутрисферных карбанионов $NC\bar{C}HR$. Интересно, что вслед за депротонированием происходит окислительно-восстановительный процесс между карбанионом и ионом Co(III). В результате образуются радикалы $NC\dot{C}HR$, которые затем димеризуются. Конечными продуктами являются димерные нитрилы и комплекс Co(II). Реакции можно описать схемами:

$$[Co(NH_3)_5NCCH_2R]^{3+} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5NC\bar{C}HR]^{2+} + H_2O;$$

$$[Co^{III}(NH_3)_5NC\bar{C}HR]^{2+} \longrightarrow [Co^{II}(NH_3)_5NC\dot{C}HR]^{2+};$$

$$[Co(NH_3)_5NC\dot{C}HR]^{2+} \longrightarrow \{Co(NH_3)_5{}^{2+}\} + {}^1/_2(NCCHR)_2.$$

Особенно тщательно эти реакции изучены для комплексов

$$[Co(NH_3)_5(NCCH_2CH = CH_2)]^{3+} \text{ и } [Co(NH_3)_5(NCCH_2C_6H_5)]^{3+}.$$

Увеличение электрофильности координированного лиганда. Координация к положительно заряженному иону металла, как правило, приводит к увеличению электрофильности лиганда, а следовательно, и к увеличению склонности его взаимодействия с нуклеофильными реагентами из-за смещения электронной плотности лиганда к иону металла. Кроме σ и π-электрон-донорных свойств лиганды могут обладать и π-электрон-акцепторными свойствами. Все эти свойства проявляются в различной степени в зависимости от электронного строения иона металла. Учет всех видов электронных смещений не всегда легко поддается расчету, поэтому трудно количественно учесть увеличение электрофильности определенного лиганда при координации к тому или иному иону металла. Качественное же суждение об увеличении электрофильности обычно делают сравнительно уверенно.

Ярким примером, свидетельствующим об увеличении электрофильности лигандов при координации, служат олефины. С точки зрения теории молекулярных орбиталей, две атомные *p*-орбитали атомов углерода в олефинах в результате линейной комбинации образуют связывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали. Поскольку π-электроны в меньшей степени участвуют в связывании двух ядер углерода, чем σ-электроны, то они удерживаются ядрами углерода менее прочно. Кроме того, электронные облака π-связывающей молекулярной орбитали весьма доступны для взаимодействия с электрофильными реагентами. Поэтому для олефинов весьма характерны реакции

электрофильного присоединения, например реакции присоединения по двойной связи галогенов, галогенводородов и др. Широко распространено мнение о том, что взаимодействие с галогенводородами протекает в две стадии: на первой происходит присоединение протона — типичного электрофильного реагента, на второй к образующемуся иону карбения присоединяется галогенидный ион.

При координации олефинов к положительно заряженному иону металла должна снижаться их склонность к электрофильному присоединению. Это происходит вследствие смещения электронной плотности с π-связывающих орбиталей на пустую орбиталь иона металла. Образование обратной π-дативной связи, как правило, не компенсирует это смещение электронной плотности. В результате атом углерода двойной связи становится заряженным более положительно. На практике это выражается в проявлении способности координированных олефинов к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Уместно отметить, что нуклеофильной атаке координированных лигандов должен способствовать положительный заряд комплексного иона. Увеличение его положительного заряда обычно осуществляется введением во внутреннюю сферу комплекса нейтральных лигандов взамен отрицательно заряженных (анионов).

Увеличение электрофильности координированных лигандов различных классов ярко проявляется в усилении их гидролиза по сравнению со свободными. В литературе описаны многочисленные случаи усиления гидролиза эфиров аминокислот, амидов карбоновых кислот, галогеналкиламинов, оснований Шиффа, тиоамидов, нитрилов и др. Например, известно, что тиомочевинные и тиоацетамидные комплексы платиновых металлов при нагревании в водных растворах разлагаются с выделением сульфидов. На этом основаны методы коллективного выделения и концентрирования платиновых металлов, а также методы их гравиметрического определения. Гидролиз тиомочевины или тиоацетамида во внутренней сфере комплексов Pt(II) ускоряется вследствие смещения электронной плотности к иону металла и увеличения электрофильности атома углерода, связанного с серой. Схематично этот процесс можно представить следующими уравнениями:

$$\left[Pt \longleftarrow S = C\begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix}\right]^{2+} + OH^- \longrightarrow \left[Pt - S - \underset{OH}{\overset{NH_2}{C}} - NH_2\right]^+;$$

$$\left[Pt - S - \underset{OH}{\overset{NH_2}{C}} - NH_2\right]^+ + OH^- \longrightarrow PtS + O = C(NH_2)_2 + H_2O.$$

А. Д. Троицкая с сотрудниками на многочисленных примерах показали, что в комплексах Pt(II), Pd(II) и Rh(III) координи-

рованные триалкилфосфиты $P(OR)_3$ гидролизуются без разрыва связи металл—фосфор с образованием соответствующих диалкилфосфористых кислот $P(OR)_2OH$. Надежно установлено, что гидролиз координированных триалкилфосфитов протекает с гораздо более высокой скоростью, чем свободных. Причиной этого, вероятно, также является увеличение электрофильности лиганда при координации, однако в данном случае существенное значение может иметь иное строение координированного лиганда по сравнению со свободным (см. раздел 2.4).

Перераспределение электронной плотности внутри лиганда. Примером изменения реакционной способности лиганда вследствие перераспределения электронной плотности могут служить реакции декарбоксилирования. Так, механизм каталитического декарбоксилирования поликарбоновых кетокислот объясняют электрон-акцепторными свойствами ионов металлов. Р. Штейнберг и Ф. Х. Вестхеймер высказали мнение, что образование координационной связи с ионом металла одной карбоксильной группы приводит к смещению электронной плотности от карбоксильной группы, не участвующей в координации:

$$\text{хелат } M^{n+} \text{ с } O{=}C(O^-)\text{—}C({=}O)\text{—}CMe_2\text{—}COO^- \xrightarrow{-CO_2} \text{хелат } M^{n+} \text{ с } {=}CMe_2 \xrightarrow{+H^+} {}^-O\text{—}C({=}O)\text{—}C({=}O)\text{—}CHMe_2 + M^{n+}.$$

Это и является причиной облегчения декарбоксилирования. Такое объяснение позволяет понять отсутствие каталитического влияния тех же самых ионов на процесс декарбоксилирования монокарбоновых кетокислот.

Нитрильная группа в акрилонитриле оттягивает на себя электронную плотность и в результате молекула поляризуется следующим образом: $\overset{\delta+}{CH_2}{=}CH{-}C{\equiv}\overset{\delta-}{N}$. Это создает условия для атаки нуклеофильным реагентом на атом углерода группы ${=}\overset{\delta+}{CH_2}$. Координация акрилонитрила посредством нитрильной группы к иону металла приводит к еще большей поляризации, а следовательно, и повышению склонности к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Установлено, что депротонированный ацетилацетон $\bar{C}H(COCH_3)_2$ при взаимодействии с акрилонитрильным комплексом при pH~9 приводит к реакции:

$$[Co(NH_3)_5NCCH=CH_2]^{3+} + \bar{C}H(COCH_3)_2 \xrightarrow{H_2O}$$
$$\longrightarrow [Co(NH_3)_5NC(CH_2)_2CH(COCH_3)_2]^{3+} + OH^-.$$

За 5 с реакция протекает с 50% выходом. Взаимодействие свободного акрилонитрила в идентичных условиях с тем же выходом протекает лишь за 7 ч. Таким образом, в изученном комплексе взаимодействие координированного акрилонитрила идет в 10^4 раз быстрее, чем свободного.

Заряд комплексного иона должен оказывать существенное влияние на скорость взаимодействия координированного лиганда, особенно в том случае, если атакующий реагент также несет на себе заряд. В чистом виде этот фактор выявить трудно, и в литературе имеется мало ярких примеров, иллюстрирующих его роль, однако ясно, что это один из наиболее важных факторов, влияющих на реакционную способность координированных лигандов. Примером может служить реакция алкилирования атома азота в хинолиновой группировке хелатного гетероциклического лиганда в комплексе Cu(II):

$$[\text{L—O—Cu/2}] \xrightarrow{CH_3I} [\text{L(N—CH}_3\text{)—O—Cu/2}]^+ + I^-;$$

$$[\text{L'—N—Cu/2}]^+ \not\xrightarrow{CH_3I}$$

Алкилирование третичного азота метилиодидом в нейтральном комплексе происходит сравнительно быстро. Близкий по характеру лиганд, содержащий хинолиновую группировку, но входящий в комплекс с зарядом +1, в тех же условиях реакции не подвергается. С большой степенью вероятности можно думать, что причина столь различного поведения данных лигандов — различие в заряде комплексных ионов. Карбкатиону CH_3^+ труднее атаковать положительно заряженный комплекс, чем нейтральный.

Отметим, что положительный заряд комплексного иона должен облегчать атаку нуклеофильным реагентом и затруднять атаку электрофильным. Отрицательный заряд комплексного иона, наоборот, должен способствовать реакции с электрофильными реагентами и затруднять взаимодействие с нуклеофильными.

1.3. ВЛИЯНИЕ ДРУГИХ ВНУТРИСФЕРНЫХ ЛИГАНДОВ

В данном разделе речь пойдет о реакционной способности лигандов, а не об их подвижности, поэтому из рассмотрения исключены вопросы о транс- и цисвлиянии. С ними можно познакомиться в монографии [3].

Координированные лиганды могут оказывать влияние на реакционную способность других внутрисферных ионов или молекул двумя способами, поскольку лиганды бывают нейтральными или отрицательно заряженными. Фактор заряда комплексного иона рассмотрен в предыдущем разделе.

Важную роль в реакционной способности внутрисферных лигандов играют электронные и стерические свойства их партне-

ров по внутренней сфере комплекса. Особенно это относится к σ-донорным и π-акцепторным свойствам.

Большой интерес представляет реакционная способность координированного нитрозильного лиганда. Известно, что оксид азота, координируясь к ионам металлов, образует в основном два типа комплексов. Первые содержат линейные группировки MNO с валентным углом близким к 180° (линейные нитрозилы). Вторые имеют угол связи MNO порядка 120—130° (изогнутые нитрозилы). Вся совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что электронная плотность в изогнутых нитрозильных группах больше, чем в линейных. В химических свойствах это проявляется в том, что нитрозильный лиганд во многих комплексах с линейной группировкой MNO реагирует с большим числом нуклеофильных реагентов, такими, как OH^-, N_3^-, в то время как в комплексах с угловым расположением атомов MNO координированный нитрозил вступает во взаимодействие с веществами электрофильного характера. Геометрическая конфигурация нитрозильного фрагмента зависит от многих факторов: координационного числа, симметрии комплекса, полного числа электронов, занимающих *d*-АО металла и π-орбитали групп NO, природы высшей занятой МО, и в частности, от электронных и стерических особенностей других лигандов в комплексе. Подробнее об этом речь пойдет в гл. 9.

В настоящее время у многих исследователей существует мнение, что при координации CO к иону переходного металла происходит повышение положительного заряда на атоме углерода. В 1970 г. Д. Дж. и М. Н. Даренсбурги впервые предложили оценивать относительный положительный заряд атома углерода координированной молекулы CO по величине силовой постоянной колебания связи C—O: чем она выше, тем больше положительный заряд. Эта корреляционная зависимость была использована для предсказания относительной возможности атаки нуклеофильными реагентами координированного карбонильного лиганда. Кроме прочих факторов частота колебания связи CO, а следовательно, и положительный заряд на атоме углерода зависят от σ-донорных и π-акцепторных свойств других лигандов. Подробнее об этом будет сказано в гл. 5.

π-Акцепторные свойства лигандов, как правило, приводят к усилению кислотной диссоциации других внутрисферных протонсодержащих лигандов [4] и этим путем оказывают влияние на реакционную способность. π-Акцепторные свойства лигандов способствуют увеличению окислительно-восстановительных потенциалов систем, состоящих из соответствующих комплексов [5]. Это должно сказываться на редокс-превращениях лиганда в центральном ионе и реакциях индуцированного окисления лигандов (см. раздел 2.2).

Р. В. Хей с сотрудниками установили, что *о*-фенантролиновые комплексы Mn(II) характеризуются гораздо более высокой каталитической активностью при декарбоксилировании дикарбоновых кислот, чем гидратированный ион марганца. Аналогичным образом декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты в 2,2′-бипиридильном комплексе Mn(II) примерно в 10 раз быстрее, чем в соответствующем аквокомплексе

[Структурные формулы: хелат ацетондикарбоновой кислоты с Mn(2,2′-bipy) и с $Mn(H_2O)_2$]

Считают, что увеличение скорости реакции связано с образованием π-дативной связи марганца с *о*-фенантролином или 2,2′-бипиридилом. Образование π-дативной связи должно увеличивать положительный эффективный заряд центрального иона, и следовательно, способствовать декарбоксилированию.

1.4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА

Безусловно, реакционная способность лиганда в комплексе зависит от природы иона металла даже в ряду электронных аналогов. Например, для фосфиновых комплексов Ni(II) весьма характерна твердофазная реакция окисления внутрисферного фосфина до фосфиноксида [6, с. 149]. Схематично она выражается уравнением

$$[Ni(PR_3)_2X_2] \xrightarrow{O_2} [Ni(OPR_3)_2X_2],$$

где R — алкил или арил, X — ацидолиганды.

Эта реакция протекает с выделением энергии и увеличением массы. В отличие от соединений Ni(II), аналогичные фосфиновые комплексы Pd(II) и Pt(II) типа $[M(PR_3)_2X_2]$ такой реакции не подвергаются. Возможно, окисление фосфина и протекает, но при столь высокой температуре, что на него накладывается процесс разложения исходных фосфиновых или образующихся фосфиноксидных соединений. П. Г. Антонов установил, что замещение хлоридного лиганда в палладиевых комплексах $[Pd(PR_3)_2Cl_2]$ на $SnCl_3^-$ с образованием $[Pd(PR_3)_2(SnCl_3)Cl]$ способствует окислению внутрисферного фосфина. Однако в аналогичном платиновом комплексе $[Pt(PR_3)_2(SnCl_3)Cl]$ окисления фосфина не наблюдается. Введение в комплекс Pd(II) двух лигандов $SnCl_3^-$ с образованием $[Pd(PR_3)_2(SnCl_3)_2]$ приводит к снижению температуры окисления фосфинов по сравнению с комплексом $[Pd(PR_3)_2(SnCl_3)Cl]$. Важно отметить, что при наличии двух лигандов $SnCl_3^-$ окисление фосфинов уже происходит и в платиновых комплексах типа $[Pt(PR_3)_2(SnCl_3)_2]$.

Приведенные примеры еще раз свидетельствуют о важном факторе — влиянии на реакционную способность других внутрисферных лигандов.

Характер изменения реакционной способности фосфиновых комплексов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) по отношению к кислороду можно понять с точки зрения принципа жестких и мягких кислот. Поскольку ион Ni(II) — более жесткая кислота, чем ионы Pd(II) и Pt(II), то образование связи Ni—O должно протекать более легко, чем связей Pd—O и Pi—O.

Этот же принцип позволяет понять весьма интересный факт связевой изомеризации в зависимости от изменения степени окисления центрального иона. Так, в комплексе рутения $[Ru^{II}(NH_3)_5(ДМСО)]^{2+}$ молекула сульфоксида координирована посредством атома серы. Г. Таубе с сотрудниками установили [7], что при окислении Ru(II) до Ru(III) с определенной скоростью происходит S→O-перекоординация молекулы сульфоксида. При восстановлении Ru(III) до Ru(II) молекула сульфоксида вновь перекоординируется, но в обратном направлении. Поскольку ион Ru(III) — более жесткая кислота, чем ион Ru(II), то координация к нему молекулы сульфоксида атомом кислорода становится более предпочтительной. При S→O-перекоординации, по существу, происходит освобождение атома серы и маскировка атома кислорода как реакционных центров.

Изменение степени окисления центрального иона, естественно, должно сказываться на подвижности протонов координированных лигандов (кислотные свойства) и на его нуклеофильности (электрофильности).

Глава 2

СЛЕДСТВИЯ КООРДИНАЦИИ ЛИГАНДОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕСЯ В ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

2.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЛИГАНДОМ И ИОНОМ МЕТАЛЛА

Координация иногда создает хорошие условия для окислительно-восстановительного взаимодействия между лигандом и ионом металла [1]. Еще в конце прошлого века Ф. Милиусом и В. Паллингером одновременно было установлено, что карбонильные комплексы платины в водных растворах подвергаются внутримолекулярным окислительно-восстановительным превращениям. Соответствующие реакции можно записать в виде следующих уравнений:

$$[Pt(CO)Cl_2]_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Pt + 2CO_2 + 4HCl;$$
$$[Pt(CO)_2Cl_2] + H_2O \longrightarrow Pt + CO_2 + CO + 2HCl.$$

Почти одновременно с этим Ф. С. Филлипсом было показано, что в водных растворах оксид углерода восстанавливает $PdCl_2$ до металла. В настоящее время не вызывает сомнения, что этот процесс аналогичен превращению в растворах карбонильных комплексов платины.

Филлипсом было также установлено, что при взаимодействии этилена с $PdCl_2$ в водном растворе происходит восстановление палладия до металла и образуется уксусный альдегид. Природа этой реакции стала ясна гораздо позже. В 1934 г. Дж. С. Андерсон установил, что при нагревании водного раствора соли Цейзе до температуры выше 90 °С происходит окисление платиной (II) внутрисферного этилена до уксусного альдегида по реакции

$$K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + H_2O \longrightarrow Pt + CH_3CHO + KCl + 2HCl.$$

Через четыре года аналогичная реакция была осуществлена с таким же π-комплексом палладия. На основе этих реакций практически одновременно Я. Шмидт и В. Хафнер в ФРГ, а также Я. К. Сыркин и И. И. Моисеев в СССР разработали каталитический способ промышленного производства ацетальдегида из этилена. При пропускании этилена через водный раствор, содержащий $PdCl_2$, происходит реакция

$$CH_2 = CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl.$$

При наличии в растворе $CuCl_2$ палладий регенерируется в соответствии с уравнением

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl.$$

Медь (I) окисляют кислородом воздуха

$$4CuCl + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O.$$

Производство ацетальдегида осуществляют в одну стадию путем пропускания смеси этилена и кислорода в реактор, содержащий $PdCl_2$ и $CuCl_2$.

К процессу окисления этилена до ацетальдегида по химической сущности близок синтез винилацетата из этилена и уксусной кислоты. В суммарном виде его можно записать следующим образом:

$$CH_2 = CH_2 + CH_3COOH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_3C(O)OCH = CH_2 + H_2O.$$

Установлено, что процесс также протекает по стадиям:

$$C_2H_4 + CH_3COOH + PdCl_2 \longrightarrow CH_3C(O)OCH = CH_2 + Pd + 2HCl;$$
$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl;$$
$$4CuCl + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O.$$

Установлено, что облучение ультрафиолетовым светом комплексов $[Pt(PPh_3)_2C_2O_4]$, $[Pt(AsPh_3)_2C_2O_4]$, $[Pd(PPh_3)_2C_2O_4]$ приводит к изменению окраски от оранжевой до коричневой и на 1 моль комплекса выделяются 2 моль CO_2. В тех же условиях при отсутствии облучения такого превращения не происходит. Только в случае палладиевого комплекса выделяется немного металла. Предполагают, что сущность реакции сводится к внутримолекулярному окислительно-восстановительному взаи-

модействию между Pt(II) и Pd(II) и оксалатным ионом. Взаимодействие описывается, например, уравнением:

$$(Ph_3P)_2Pt(C_2O_4) \xrightarrow{h\nu} [Pt(PPh_3)_2] + 2CO_2.$$

Реакция на этом не останавливается. В результате отщепления фенильного радикала от одного фосфина и циклометаллирования по другому (см. раздел 11.5) образуется димерный комплекс

Аналогичным превращениям подвергается и палладиевый комплекс.

Интересное окислительно-восстановительное взаимодействие центрального иона и лиганда было обнаружено и всесторонне изучено Я. Гажо. Он установил, что $CuCl_2$ в ацетоне испытывает следующее превращение:

$$2CuCl_2 + CH_3COCH_3 \longrightarrow 2CuCl + CH_3COCH_2Cl + HCl.$$

Было показано, что скорость этой реакции значительно увеличивается в присутствии лигандов, обладающих π-акцепторными свойствами, таких, как тиомочевина, трифенилфосфин, органические нитрилы. Гажо показал, что эти лиганды входят во внутреннюю координационную сферу комплекса меди(II). Следующая ступень процесса — гомолитический разрыв связи Cu^{II}—Cl с образованием радикала Cl•. Последний и оказывает хлорирующее действие на ацетон. Гажо считает, что гомолитическому разрыву связи Cu^{II}—Cl способствует образование π-дативной связи с другими лигандами.

Ф. Хайн с сотрудниками необычным способом осуществили синтез 2,2′-бипиридила из пиридина. Превращение осуществлялось во внутренней сфере комплекса Fe(III), причем Fe(III) восстанавливалось до Fe(II), а пиридин подвергался окислительному дегидрированию:

$$2FeCl_3 + 2\,C_5H_5N \longrightarrow 2FeCl_2 + (C_5H_4N)_2 + 2HCl.$$

Бипиридил образует с Fe(II) прочный бипиридильный комплекс.

2.2. ИНДУЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИГАНДОВ

А. А. Гринберг и Б. В. Птицын в 1938 г. предложили объемный метод определения соединений Pt(II) путем титрования раствором перманганата калия. Однако уже в первой работе

они отметили, что этот метод применим не ко всем комплексным соединениям. Завышенный результат получается, если лиганды в свободном состоянии способны окисляться перманганатом. Оказалось, что некоторые лиганды, не способные окисляться в свободном состоянии, находясь в комплексах Pt(II), начинают проявлять восстановительные свойства. Например, содержание пиридина и алифатических аминов в комплексах Pt(II) приводит к завышенному расходу перманганата. Интересно, что в комплексах Pt(IV) нитрогруппа, пиридин, алифатические амины не окисляются перманганатом. Считают, что окисление внутрисферных лигандов индуцируется окислением Pt(II). Иногда это «индуцированное» окисление происходит в очень сильной степени.

Известно, что свободная сульфаминовая кислота NH_2SO_3H не окисляется перманганатом калия. Д. И. Рябчиков установил, что при титровании $[Pt(NH_3)_2(NH_2SO_3)Cl]$ вместо двух эквивалентов перманганата расходуется шесть [2]. Следовательно, при координации сульфаминатный ион приобретает способность окисляться перманганатом.

В лаборатории автора установлено, что продуктом окисления сульфаминатного иона в комплексах Pt(II) является оксид азота(I):

$$10NH_2SO_3H + 8KMnO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 5N_2O + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 17H_2O.$$

Расход перманганата существенно зависит от конфигурации комплекса. Так, на *цис*-$K_2[Pt(NH_2SO_3)_2Cl_2]$ идет 10 эквивалентов $KMnO_4$, а на *транс*-$K_2[Pt(NH_2SO_3)_2Cl_2]$ — только четыре [3].

И. И. Черняев с сотрудниками обнаружили интересное явление, заключающееся в том, что окисление хлором некоторых лигандов в комплексах платины(II) приводит к миграции лигандов, находящихся в *транс*-положении. Например, он установил, что окисление сульфитного лиганда и гидроксиламина в комплексах $[Pt(NH_3)_3SO_3]$ и $[Pt(NH_3)_3(NH_2OH)]Cl_2$ приводит к образованию $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Установлено, что окисление Pt(II) до Pt(IV) завершается лишь после окисления и миграции внутрисферных групп.

Различный расход перманганата на окисление изомерных комплексов $K_2[Pt(NH_2SO_3)_2Cl_2]$ связан с тем, что в *цис*-изомере окисляются оба сульфаминатных лиганда и Pt(II), а в *транс*-изомере — лишь один сульфаминатный лиганд. Другой сульфаминатный ион, находящийся в *транс*-положении к окисленному, мигрирует из внутренней сферы. Вслед за этим окисляется также платина.

Индуцированное окисление координированных лигандов — важное следствие координации. Это явление широко распространено и интенсивно изучается Н. В. Воробьевым-Десятовским.

2.3. СТАБИЛИЗАЦИЯ В КОМПЛЕКСЕ МОЛЕКУЛ, НЕУСТОЙЧИВЫХ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

Основания Шиффа легко получаются из альдегидов (кетонов) и аминов и обычно довольно устойчивы. Однако основание, получаемое из салицилового альдегида и аммиака, крайне нестабильно. Реакция

$$\text{(OH)C}_6\text{H}_4\text{CHO} + NH_3 \longrightarrow \text{(OH)C}_6\text{H}_4\text{CH{=}NH} + H_2O$$

сильно смещена влево. П. Пфейффер установил, что в комплексах переходных металлов этот альдимин вполне устойчив. Соединения такого типа синтезируют двумя способами. По первому берут смесь компонентов, реакция описывается уравнением:

$$2\,\text{(OH)C}_6\text{H}_4\text{CHO} + 2NH_3 + M^{2+} \longrightarrow [M(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH{=}NH})_2] + 2H^+ + 2H_2O,$$

по второму исходят из салицилатного комплекса. Альдимин получается в результате внутрисферной реакции:

$$[M(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2] + 2NH_3 \longrightarrow [M(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH{=}NH})_2] + 2H_2O.$$

Каселла и Джулотти методами ПМР, спектрофотометрии и спектроскопии кругового дихроизма изучили систему, состоящую из 2-формилпиридина и L-аланина, в присутствии ионов Zn(II) и Cu(II) [4]. На более инертной системе с ионами цинка установлено, что в водном растворе образуется альдиминный комплекс, лиганд которого затем перестраивается в кетимин.

В результате в растворе в равновесии находится несколько различных форм:

$$Zn^{2+} + \text{2-формилпиридин (CHO)} + H_3\overset{+}{N}CH(CH_3)COO^- \underset{}{\overset{-H_3O^+}{\rightleftarrows}} [\text{альдиминный комплекс } Zn^{2+}]^+$$

$$\Updownarrow$$

$$Zn^{2+} + \text{2-аминометилпиридин (NH}_2) + O{=}C(CH_3)COO^- \overset{H_2O}{\rightleftarrows} [\text{кетиминный комплекс } Zn^{2+}]^+$$

Важно, что в отсутствие Zn(II) образования альдимина почти не обнаружено даже за сутки.

Считают, что изученные превращения можно рассматривать как модельные биологических процессов трансаминирования с участием аминокислот.

2.4. ПЕРЕГРУППИРОВКИ, ИНДУЦИРУЕМЫЕ КООРДИНАЦИЕЙ

Хорошо известно, что свободная фосфористая кислота двухосновна и ее строение соответствует формуле (I):

$$\underset{\text{I}}{H\text{–}P({=}O)(OH)_2} \qquad \underset{\text{II}}{:P(OH)_3}$$

Атом фосфора в фосфористой кислоте пятивалентен и, следовательно, не имеет неподеленных электронных пар. В комплексах фосфористая кислота трехосновна и ее строение соответствует формуле (II). Таким образом, при переходе фосфористой кислоты из координированного состояния в свободное кардинально изменяется ее строение.

Аналогичное явление наблюдается для диалкилфосфористых кислот. В свободном состоянии они существуют преимущественно в форме (III):

$$\underset{\text{III}}{H\text{–}P({=}O)(OR)_2} \qquad \underset{\text{IV}}{:P(OH)(OR)_2}$$

Поскольку у атома фосфора в данной форме нет неподеленных электронных пар, то такие молекулы не могут выступать в роли лигандов. Эти свойства они приобретают в форме (IV). Гораздо более сильные кислотные свойства диалкилфосфористых кислот во внутренней сфере координационных соединений по сравнению со свободными являются следствием не только

влияния центрального иона, но главным образом изменением строения.

Спектральные исследования показали, что фосфинсульфид R_2HPS и тиофосфинистая кислота R_2PSH находятся в таутомерном равновесии

$$H{-}PR_2{=}S \rightleftarrows :PR_2{-}SH,$$

которое при комнатной температуре полностью смещено влево. Связь фосфор—водород рвется только при повышенных температурах. В комплексах $Mn(CO)_4X(SPHMe_2)$, где $X{=}Cl$, Br, при повышении температуры S-связанный лиганд изомеризуется в P-связанный с образованием комплекса $Mn(CO)_4X\{PMe_2(SH)\}$. Более того, спектральные данные показывают, что в S-связанном лиганде в составе комплекса $Cr(CO)_5(SPHMe_2)$ протон таутомерно локализован на сере или фосфоре.

2-Аминотиазолин $SCH_2CH_2N{=}C{-}NH_2$(L) в кислой среде взаимодействует с комплексами $[PtCl_4]^{2-}$ и $[Pd_2Cl_6]^{2-}$ с образованием соединений типа $[PdLCl_3]^-$ и $[ML_2Cl_2]$, где M—Pt, Pd. П. Пфейффер с сотрудниками установили, что в щелочной среде происходит раскрытие цикла и образуются соединения

$$Cl_2M(N{\equiv}C{-}N(H)CH_2CH_2SH)_2MCl_2\ ;$$

$$HSCH_2CH_2NHC{\equiv}N \longrightarrow PdCl_2 \longleftarrow N{\equiv}CNHCH_2CH_2SH.$$

Аналогично ведет себя 2-аминотиазол $SCH{=}CH{-}N{=}C{-}NH_2$. При раскрытии его цикла получаются комплексы с лигандом $N{\equiv}C{-}NHCH{=}CHSH$. Считают, что раскрытие цикла индуцируется комбинированным воздействием гидроксильного иона, а также координацией к иону металла.

1-Ацил-3,5-оксипиразолины в свободном состоянии существуют в виде циклической формы

OH, CH_3, CH_3, N, N—C(=O)R

Парпиев с сотрудниками [5] установили, что при взаимодействии с ионом Ni(II) в присутствии аммиака происходит перегруппировка атомов в данных лигандах и получается комплекс

CH_3, CH_3, NH, O, N, Ni^{2+}, NH_3, R, O

Аналогичные соединения образуются и с ионами Cu(II) и Zn(II).

Ионы переходных металлов могут способствовать превращению координированных лигандов в продукты, обладающие лучшими π-акцепторными свойствами [6]. Например, нитрилы $N{\equiv}CR$ должны обладать лучшими π-акцепторными свойствами по сравнению с соответствующими альдоксимами $HON{=}CHR$, поскольку у них больше π-орбиталей, образующих связь азот—углерод. Возможно, по этой причине в комплексе Ru(II) легко и быстро протекает реакция дегидратации альдоксимов с образованием нитрилов по схеме:

$$[(NH_3)_5RuN(OH{=})CHR]^{2+} \xrightarrow{-H_2O} [(NH_3)_5RuN{\equiv}CR]^{2+}.$$

2.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНУТРИСФЕРНЫХ ЛИГАНДОВ

Координация обеспечивает хорошие условия для взаимодействия между внутрисферными лигандами. Ярким примером может служить взаимодействие гидридного и этиленового лигандов во внутренней сфере комплекса $[Pt(H)C_2H_4(PMePh_2)_2]Cl$:

$$[Pt(H)(CH_2{=}CH_2)(PMePh_2)_2]Cl \rightleftarrows [PtCl(C_2H_5)(PMePh_2)_2].$$

Процесс протекает в обоих направлениях. Считают, что он играет исключительно важную роль в реакциях гидрирования и изомеризации олефиновых комплексов.

Взаимодействие внутрисферных лигандов широко распространено в реакциях восстановительного элиминирования. Так, диметилбензильный комплекс $[Pd(Me_2)CH_2Ph(PPh_3)_2Br]$, полученный окислительным присоединением бензилбромида к $[Pd(Me)_2(PPh_3)_2]$ по реакции

$$[Pd(Me)_2(PPh_3)_2] + PhCH_2Br \longrightarrow [Pd(Me)_2CH_2Ph(PPh_3)_2Br],$$

при комнатной температуре отщепляет этилбензол в соответствии с уравнением

$$[Pd(Me)_2CH_2Ph(PPh_3)_2Br] \longrightarrow MeCH_2Ph + [Pd(Me)(PPh_3)_2Br].$$

Примеров такого типа реакций в литературе описано очень много. Так, комплекс $[Ni(PPh_3)_4]$ катализирует реакцию

$$ArX + NaCN \longrightarrow ArCN + NaX,$$

где X=Cl, Br, I.

Считают, что она протекает через следующие стадии:

$$[Ni(PPh_3)_4] + ArX \longrightarrow [Ni(Ar)X(PPh_3)_2] + 2PPh_3;$$

$$[Ni(Ar)X(PPh_3)_2] + NaCN \longrightarrow [Ni(Ar)CN(PPh_3)_2] + NaX;$$

$$[Ni(Ar)CN(PPh_3)_2] + 2PPh_3 \longrightarrow ArCN + [Ni(PPh_3)_4].$$

Этот пример также свидетельствует о важной роли в каталитической реакции взаимодействия между внутрисферными лигандами.

Е. И. Григоров и К. А. Хохряков установили, что при нагревании в твердой фазе в инертной атмосфере протекает следующая внутримолекулярная реакция

$$[Pt(PPh_2CF_3)_2(NO_3)_2] \xrightarrow{t} [Pt(OPPh_2CF_3)_2(NO_2)_2].$$

Интересно, что в нее вовлечены все внутрисферные лиганды: фосфины окисляются до фосфиноксидов, а нитратные лиганды восстанавливаются до нитритных.

Хорошо известно, что многие реакции «внедрения» в связь металл—лиганд идут через предварительное присоединение молекулы реагента к центральному атому с последующим его перемещением к другому лиганду. По такому механизму протекают многие реакции внедрения оксида углерода в связь металл—алкил. Стадия взаимного превращения алкилкарбонильных комплексов в ацильные хорошо изучена, например, в рутениевых соединениях $[Ru(R)X(CO)_2(PPh_3)_2]$, где X=Cl, Br, I. При их растворении в метиленхлориде устанавливается равновесие:

$$[Ru(R)X(CO)_2(PPh_3)_2] \rightleftharpoons [Ru(X)(CO)(C(=O)R)(PPh_3)_2].$$

При переходе от хлоридных комплексов к бромидным и иодидным данное равновесие все больше смещается в сторону прямой реакции.

2.6. МАСКИРОВКА ЛИГАНДОВ ИЛИ ОТДЕЛЬНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Важным следствием координации лиганда к иону металла часто считают повышение реакционной способности. Иногда бывает не менее важно снизить реакционную способность лиганда в целом или отдельной функциональной группы. В этом случае

ион металла «маскирует» функциональную группу. В органической химии такой прием называют «защитой». Например, для предохранения аминогруппы от окисления ее алкилируют (кватернизуют), а после проведения основного процесса проводят деалкилирование. В координационной химии вместо алкилирования можно вовлечь аминогруппу в координационную связь с ионом металла. Так, Н. Ф. Куртиц с помощью комплексообразования с ионом Cu(II) замаскировал α-аминогруппу в диаминокарбоновой кислоте и осуществил реакцию конденсации с мочевиной в соответствии с уравнением

$$[(CH_2)_3NH_2\text{-хелат}\ Cu^{2+}] + NH_2\text{—}C(=O)\text{—}NH_2 \longrightarrow [(CH_2)_3NH\text{—}C(=O)\text{—}NH_2\text{-хелат}\ Cu^{2+}] + NH_3.$$

Ион меди из комплекса удаляли действием сероводорода, в результате был получен цитруллин. $Me_2AsC_6H_4CH{=}CH_2$ и $Me_2AsC_6H_4CH_2CH{=}CH_2$ в CCl_4 титруют бромом. Вначале бром окисляет As(III) до As(V), а затем происходит его присоединение по двойной связи, например, в соответствии со схемой:

$$CH_2{=}CHC_6H_4AsMe_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2{=}CHC_6H_4AsMe_2Br_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2BrCHBrC_6H_4AsMe_2Br_2.$$

Дж. Чатт с сотрудниками установили, что эти арсины в комплексных соединениях Rh(III) также присоединяют бром по двойной связи, но окисления мышьяка не происходит. Мышьяк оказывается защищенным от окисления.

Таким образом, путем вовлечения отдельных функциональных групп в координацию с ионом металла превращение координированного лиганда можно сделать более селективным, чем свободного.

2.7. ИОН МЕТАЛЛА КАК МАТРИЦА ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ

Исключительно важная реакция была открыта Н. Ф. Куртисом с сотрудниками. Они установили, что внутрисферные молекулы этилендиамина в комплексе никеля $[NiEn_2]^{2+}$ при взаимодействии с ацетоном вступают в реакцию конденсации. Образующееся вначале соответствующее основание Шиффа подвергается внутрисферной перегруппировке с образованием макроциклического лиганда

$$[Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^{2+} \xrightarrow{4(CH_3)_2CO} [Ni(N{=}C(CH_3)_2)_4\text{-диимин}]^{2+} \longrightarrow [Ni\text{-макроцикл}]^{2+}$$

Из свободного этилендиамина и ацетона этот макроцикл получить не удается. Данное превращение внутрисферных лигандов открыло большие возможности для синтеза различных макроциклических лигандов. Синтез сравнительно сложных органических молекул таким путем получил название темплатного или синтеза на матрице. В создании молекулы ион металла играет роль матрицы или лекала, на которых она формируется.

Классический пример темплатного синтеза — получение металлсодержащих фталоцианинов из металла и динитрила фталевой кислоты. Реакция описывается следующим уравнением

А. Воглер и Х. Кункли осуществили темплатный синтез нафтолоцианина цинка путем взаимодействия нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты с мочевиной в присутствии ацетата цинка при 310 °С. Реакция описывается уравнением

В качестве примера матричного эффекта иона металла можно также привести реакцию получения макроциклического лиганда (I) из линейной молекулы (II):

Макроциклический лиганд удалось получить также исходя из комплекса Pd(II) с лигандом II. При взаимодействии III с формальдегидом происходит «сшивание» двух концов молекулы-лиганда:

Палладий из комплекса можно удалить в виде PdS при обработке сероводородом.

Замыкание макроцикла может быть достигнуто посредством реакции конденсации концевых аминогрупп с кетонами или

1,2-дикетонами. Например, Н. Ф. Куртис осуществил следующие превращения координированного с Ni(II) 4,4,9,9-тетраметил-5,8-диазадодекан-2,11-дионгидразона в соответствии со схемой, приведенной выше, на стр. 31.

«Сшивание» двух молекул диметилглиоксима H_2D в комплексах Ni(II), Pd(II), Cu(II) осуществили Л. Доминте и Н. Войкулеску. При взаимодействии комплексов $[M(HD)_2]$ с $ZnPh_2$ им удалось получить соединения типа

Возможности темплатного синтеза очень большие [7]. Они дают простор для конструирования сложных органических молекул и прежде всего сравнительно малодоступных макроциклических соединений.

В заключение отметим, что механизм реакций «внедрения в связь» часто включает предварительную координацию реагента к центральному иону, вслед за чем протекает внутрисферное взаимодействие между лигандами. Если реакция протекает по такому пути, то ее с полным основанием можно рассматривать с позиции реакционной способности координированных лигандов.

Глава 3

СИНТЕЗ, АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Химия гидридных комплексов переходных металлов развивается в последние 10—15 лет исключительно интенсивно. Одной из причин такого положения является то, что убедительно доказана важная роль этих соединений в различных каталитических процессах, особенно с участием олефинов. К ним относятся каталитические реакции гидрирования, изомеризации, гидроформилирования, полимеризации, гидросилирования и др. Гидридные комплексы играют важную роль в процессе получения жидкого топлива из оксида углерода и водорода (процесс Фишера — Тропша). По связи металл—водород проходит обратимое присоединение различных органических молекул. Поэтому реакции внедрения в связь металл—водород являются весьма существенными стадиями во многих гомогенных каталитических процессах.

Начало изучения структуры гидридных комплексов переходных металлов связывают с работой П. В. Г. Эвенса и М. В. Листера, выполненной в 1939 г. Она была посвящена исследованию молекулярных структур комплексов $[HCo(CO)_4]$ и $[(H_2)Fe(CO)_4]$ методом дифракции электронов. Авторы полагали, что центральные атомы кобальта и железа в данных соединениях тетраэдрически окружены атомами углерода, а водород связан с атомами кислорода карбонильных групп. Позднее атомы водорода в гидридных комплексах рассматривали как протоны, погруженные в электронную оболочку металла. Например, группировки атомов HCo и $(H)_2Fe$ принимали за псевдоатомы никеля, в которых ядра атомов водорода (протоны) погружены в электронные орбитали металла. Только в 1960 г. на основании первой работы по рентгеноструктурному исследованию гидридного комплекса $[HPtBr(PEt_3)_2]$ было показано, что атом водорода находится в одном из углов квадрата, образуемого лигандами. Таким образом, гидридный атом занял в комплексе свое координационное место и стал полноправным лигандом.

История развития представлений о гидридных комплексах переходных металлов хорошо изложена в книге [1]. В ней же весьма полно отражена литература по различным аспектам химии гидридных комплексов до 1970 г.

3.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ, ОБРАЗУЕМЫЕ ГИДРИДНЫМ ЛИГАНДОМ

Структура химических связей в гидридных моноядерных комплексах неоднократно описывалась в литературе. Для гидридного лиганда характерно образование прочной σ-связи с центральным ионом металла и высокое транс- и цисвлияние на другие лиганды в комплексах. Значительно более сложной является химическая связь в полиядерных координационных соединениях, содержащих мостиковые гидридные лиганды. Согласно данным дифракционных методов, мостиковая связь в комплексах переходных металлов не является линейной, что объясняется прямым взаимодействием металл — металл. Образующаяся связь $M\diagup^{H}\diagdown M$ описывается в терминах метода МО как трехцентровая двухэлектронная. По аналогии с классификацией, предложенной Липскомбом для боранов, электронодефицитные мостиковые гидридные связи разделяются на «откры-

тые» (I) и «закрытые» (II) трехцентровые двухэлектронные связи:



При значительном изгибе мостиковых связей они рассматриваются как «закрытые». В качестве примера «закрытой» мостиковой связи можно привести соединение [μ-$HW_2(CO)_9NO$] в котором угол W–H–W составляет 125,5°. В комплексе же [$(PEt_3)_2HPt(\mu$-$H)PtPh(PEt_3)_2]^+$ степень взаимодействия металл—металл полагается малой и мостиковая структура описывается как «открытая». Трехцентровая двухэлектронная МО в гидридных мостиковых комплексах может быть образована из 1s-АО водорода и подходящих по симметрии *d*-орбиталей атомов металла, лежащих в плоскости M–H–M. Вместе с тем в одной из последних теоретических работ, описывающих структуру химических связей в комплексе [μ-$HCr_2(CO)_{10}]^-$ методом ССП РВ-X_α, показано, что эта структура более сложна, чем качественное описание связи M–H–M трехцентровой двухэлектронной МО.

Сравнение гидридного мостикового лиганда с хлоридным в комплексах $[Mo_2Cl_8H]^{3-}$ и $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ показало, что в первом случае имеет место сильное электронное взаимодействие атомов металла с имеющим малые размеры гидридным мостиком. Это обусловило уменьшение межатомного расстояния и соответственно упрочнение связи молибден—молибден в гидридном мостиковом комплексе по сравнению с хлоридным. Такому эффекту способствовало и отсутствие у гидридного лиганда, в отличие от хлоридного, избыточной *p*-электронной плотности, переносящейся на антисвязывающие МО в комплексе.

Часто образование мостиковой гидридной связи описывается как результат взаимодействия кратной связи металл—металл с протоном и используется термин «протонированная кратная связь». Известны комплексы с двумя, тремя и даже четырьмя такими мостиками.

В большинстве комплексов гидридный лиганд занимает определенное координационное место. Однако в случае комплексов с другими объемными лигандами последние иногда могут вторгаться в пространственный угол, формально приписанный координационному положению гидридного лиганда. В качестве примеров таких комплексов можно указать на соединения

$[HRh(PPh_3)_4]$ и $[HRh(PPh_3)_3AsPh_3]$, где объемные трифенилфосфиновый и трифениларсиновый лиганды занимают правильное тетраэдрическое положение вокруг атома родия. В этих случаях гидридный лиганд был обнаружен спектроскопически; как полагают, он занял *транс*-положение по отношению к одному из лигандов PPh_3 в первом комплексе и *транс*-положение к $AsPh_3$ во втором.

3.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРИДНОГО ЛИГАНДА

Дифракционные методы. Как уже было сказано, первая работа по рентгеноструктурному исследованию гидридного комплекса была выполнена в 1960 г. Подтверждением гипотезы о том, что атом водорода занимает определенное координационное место явились результаты рентгеноструктурного исследования комплекса $[HRhCO(PPh_3)_3]$. Длина связей родий—водород была определена путем обработки методом Фурье-разложения данных по дифракции рентгеновских лучей при комнатной температуре, интенсивности которых оценивали визуально. Значение длины этой связи составило 0,172 нм, что соответствовало длине обычной ковалентной связи родий—водород.

Рентгеноструктурный анализ широко используется при получении данных о структуре комплексов. Однако точность определения положения атомов водорода при использовании этого метода составляет только $\pm 0{,}01$ нм. Это связано с тем, что интенсивность рентгеновских лучей, рассеиваемых исследуемым атомом, примерно пропорциональна квадрату его атомного номера. Из всех атомов водород обладает наименьшей рассеивающей способностью, а значит, наименьшей является и точность определения его положения. Кроме того, для атома водорода характерна большая размытость наблюдаемого рассеяния рентгеновских лучей вследствие молекулярного теплового движения, так как колебания атомов в молекуле усиливаются по мере уменьшения их массы.

Возможности рентгеноструктурного анализа ограничивает применимость его только к твердофазным образцам комплексов. Твердофазные образцы комплексов используются и в другом методе определения структуры молекул — методе дифракции нейтронов. Данные о связях между атомами, получаемые с его использованием, отличаются высокой степенью точности. Первое исследование гидридного комплекса $K_2[ReH_9]$ методом дифракции нейтронов относится к 1964 г. Оно показало, что в анионе $[ReH_9]^{2-}$ атом рения находится в центре тригональной призмы из атомов водорода, а остальные три атома водорода расположены над центрами граней призмы. Длина связи рений — водород в этом соединении составляет 0,168 нм. Результаты исследования структуры $K_2[ReH_9]$ наряду с последующими дифракционными исследованиями комплекса $[HMn(CO)_5]$ ($R_{M-H}=0{,}160$ нм) ясно продемонстрировали, что водород в этих

соединениях занимает определенное координационное место около атома металла и что расстояние металл — водород соответствует ожидаемому для обычной ковалентной связи.

Точную информацию о геометрии комплексов с гидридными лигандами можно получить, используя метод дифракции электронов. Поскольку электроны могут проникнуть лишь в тонкий слой твердого тела, то для определения структуры молекул в твердой фазе нужно использовать тонкие монокристаллы. Поэтому большая доля работ по дифракции электронов относится к молекулам в газообразном состоянии. Указанный метод дает менее достоверные результаты, если не известна симметрия молекулы.

Гидриды переходных металлов имеют разнообразную геометрическую структуру: от плоского квадрата (координационное число 4) до центрированной тригональной призмы (координационное число равно 9). Среди комплексов с мостиковыми атомами водорода встречаются структуры, где водород связывает два и более атомов переходных металлов.

Длина связи M—H в комплексах переходных металлов с терминальными гидридными лигандами, установленная различными дифракционными методами, как уже отмечалось, близка к сумме ковалентных радиусов атомов металла и водорода. Для различных рядов переходных металлов межатомное расстояние M—H находится в интервале 0,140—0,202 нм. При уменьшении ковалентных радиусов атомов от начала ряда переходных металлов к его концу следует ожидать и уменьшения длин связей металл—водород в гидридных комплексах. Эту тенденцию можно продемонстрировать при сравнении средних значений расстояний металл — терминальный водород в аналогичных комплексах тантала, рения и осмия: $R_{Ta-H}=0{,}1774$ нм; $R_{Re-H}=0{,}1675$ нм; $R_{Os-H}=0{,}1659$ нм.

Комплексы с мостиковыми гидридными лигандами стали изучаться несколько позднее, чем с терминальными.

Первое рентгеноструктурное исследование такого комплекса $[\mu\text{-}HMo_2Cp_2(CO)_4\text{-}\mu\text{-}PMe_2]$ было проведено в 1965 г. Оно показало, что несмотря на малое отличие расстояния между атомами молибдена в рассматриваемом соединении (0,3262 нм) от длины однократной связи молибден—молибден (0,3235 нм в соединении $[CpMo(CO)_3]_2$) в данном комплексе имеется локализованная изогнутая трехцентровая связь M–H–M:

Mo
Me
H P
Mo Me

Обычно мостиковые связи металл—водород длиннее терминальных примерно на 0,010—0,020 нм. Такое различие четко следует из рассмотрения данных по дифракции нейтронов для комплекса $[(H)_8Re_2(PEt_2Ph)_4]$, содержащего гидридные лиганды обоих типов. Для терминального водорода среднее значение $R_{Re-H}=0{,}1669$ нм, тогда как для мостикового оно составляет 0,1878 нм.

В настоящее время принята точка зрения, что длина связи металл—водород всегда будет близка к длине обычной ковалентной связи, за исключением тех случаев, когда играют роль такие важные факторы, как наличие в комплексе лиганда с очень высоким трансвлиянием.

Спектроскопические методы. В инфракрасных спектрах большинства комплексов переходных металлов с терминальными гидридными лигандами наблюдаются полосы в области 2300—1600 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связи M—H. Однако в этой же области проявляются и другие колебания, вызванные наличием, например, карбонильных или цианидных групп. Поэтому для однозначной интерпретации спектров комплексов измеряют также ИК-спектры их дейтерированных аналогов. Хорошо известно, что в приближении двухатомного гармонического осциллятора отношение частот колебаний $\nu(M—H)/\nu(M—D)$ должно быть равным $\sqrt{2}$. Например, в ИК-спектре комплекса $[(H)_2(\mu\text{-}H)_3Ir_2(PPh_3)_4]PF_6$ имеется полоса с частотой 2200 $см^{-1}$, приписываемая валентному колебанию связи Ir—H.

При замене атомов легкого водорода на дейтерий частота колебания снижается до 1555 $см^{-1}$.

В комплексах с мостиковыми атомами водорода валентные колебания связи M—H—M проявляются при более низких частотах, чем концевой связи M—H: 1700—700 $см^{-1}$. Так, для платиновых комплексов с терминальными гидридными лигандами колебания связи обычно характеризуются значением частоты в области 2000 $см^{-1}$. Для гидридных лигандов в мостиковых положениях частота колебания связи Pt—H составляет около 1600 $см^{-1}$. В рутениевом комплексе $[(H)_2(\mu\text{-}H)_2Ru(\textit{изо}\text{-}Pr_3P)_2]_2$ для гидридного лиганда в терминальном положении значение $\nu(Ru—H)=2000$ $см^{-1}$, а в мостиковом 1550 $см^{-1}$.

Идентификация полос ИК-спектров для гидридных комплексов переходных металлов нередко бывает затруднена. Частота валентного колебания связи M—H может изменяться при переходе от твердых комплексов к растворам. Часто она чувствительна и к замене растворителя. Особенно трудно идентифицировать широкие и низкоинтенсивные полосы, принадлежащие к колебаниям атомов водорода в мостиковых положениях.

Ценную информацию при изучении колебаний связи металл—водород дают спектры комбинационного рассеяния (КР), которые благодаря иным правилам отбора существенно дополняют данные ИК-спектроскопии. Например, в платиновом комплексе $[(H)_3Pt_2(Dppe)_2]BF_4$ как в растворе, так и в твердом состоянии, наблюдается одна полоса валентного колебания с частотой около 2000 $см^{-1}$. В спектре КР в твердом состоянии

этого комплекса проявляется другая полоса валентного колебания со значением $\nu = 2040$ см$^{-1}$, которая в дейтерированном аналоге проявляется в области 1470 см$^{-1}$, $\nu(Pt—H)/\nu(Pt—D) = 1{,}39$. Высокие значения частот $\nu(Pt—H)$ в обоих спектрах подтверждают наличие довольно прочной связи металла с терминальным гидридным лигандом, находящимся в *транс*-положении к фосфину.

Дополнительные сведения о связях M—H могут дать низкоинтенсивные деформационные колебания гидридных лигандов в терминальных положениях, проявляющиеся в области 900—600 см$^{-1}$. Спектроскопические данные по деформационным колебаниям гидридных лигандов в мостиковых положениях малочисленны, но если судить по отрывочным данным, то они попадают в тот же интервал частот, что и деформационные колебания терминальных гидридных лигандов: в комплексах с карбонильными и гидридными лигандами $[\mu\text{-}HM_2(CO)_{10}]^-$, где M = Cr, Mo, W, деформационные колебания связи M—H—M наблюдаются при частоте около 850 см$^{-1}$.

Частоты $\nu(M—H)$ для металлов первого переходного ряда, как правило, меньше, чем для второго и третьего рядов. Очень сильно зависит $\nu(M—H)$ от природы лигандов, находящихся в *транс*-положении к водороду. Лиганд с высоким трансвлиянием ослабляет связь M—H и снижает частоту ее колебания. Так, для комплексов типа *транс*-$[HPtX(PEt_3)_2]$, частота $\nu(Pt—H)$ уменьшается в ряду X: $NO_3^- > Cl^- > Br^- > I^- > NO_2^- > CN^-$. Для иридиевых комплексов $[HIrL(PPh_3)_2(CO)Cl]$, где L — кислород- и азоткоординированные лиганды, установлена прямая корреляция частоты валентного колебания связи Ir—H с электроотрицательностью донорного атома в *транс*-положении: с понижением σ-донорной способности *транс*-расположенного лиганда, т. е. при более высокой его электроотрицательности, наблюдаются более высокие значения частот $\nu(Ir—H)$.

Наиболее успешно колебательная спектроскопия применяется при изучении колебаний связи M—H при низкой температуре, когда ширина наблюдаемых полос спектра значительно уменьшается.

Важную информацию о гидридном лиганде можно получить и из рассмотрения валентных колебаний других атомов в комплексе. Так, группа, находящаяся в *транс*-положении к атому хлора, влияет на интенсивные полосы, связанные с колебаниями связи M—Cl в далекой ИК-области (350—250 см$^{-1}$). Если в *транс*-положении находится хлоридный лиганд, то эти полосы M—Cl характеризуются частотами 320—303 см$^{-1}$, если лиганд, координированный к металлу атомом фосфора или мышьяка, — 278—262 см$^{-1}$, а в случае гидридного лиганда, находящегося в *транс*-положении к атому хлора, $\nu(M—Cl)$ равны 249—246 см$^{-1}$. В комплексах с карбонильными и гидридными лигандами валентные колебания карбонила также можно использовать для определения положения атома водорода. В этом случае

при рассмотрении ИК-спектра комплекса с легким водородом и его дейтероаналога измеримое смещение частоты валентного колебания карбонила будет иметь место только в том случае, если группа CO и гидридный лиганд находятся в *транс*-положении друг к другу.

Метод ЯМР является наиболее надежным для обнаружения и исследования структуры комплексов с гидридными лигандами. Обычно изучаются ЯМР-спектры растворов этих соединений. Атомы водорода, образующие связи с переходным металлом, в большинстве случаев дают ^1H-сигналы ЯМР по отношению к тетраметилсилану (ТМС) в области значений τ 5—60, наиболее характерно τ 20—30. Сигналы водорода почти во всех органических молекулах и гидридных соединениях элементов главных групп периодической системы лежат в более низком поле по отношению к ТМС. Таким образом, обнаружение сигналов в ^1H-спектре ЯМР в области сильного поля обычно может рассматриваться как доказательство наличия в комплексе координированного гидридного лиганда.

Для гидридных лигандов в терминальном положении резонанс в сильном поле обнаруживается обычно в области τ 15—35. Например, в случае комплексов *транс*-$[HPtX(PEt_3)_2]$ в зависимости от вида *транс*-расположенного лиганда X ($X = Hal^-, NO_3^-, NO_2^-, SCN^-, CN^-$) ^1H-сигнал ЯМР наблюдается в области τ 33,6—17,6. Таким образом, в комплексах с высоким трансвлиянием лигандов гидрид-ион дает сигнал при более низких значениях τ. В указанном платиновом комплексе минимальное значение τ (17,6) для резонанса гидрида наблюдается в случае *транс*-расположенного к нему цианидного лиганда.

Как уже отмечалось, для комплексов Ir(III) с гидридными лигандами была установлена прямая корреляция частот валентных колебаний связи Ir—H с электроотрицательностью *транс*-расположенного донорного атома. Авторы этой работы [2] сопоставили полученную зависимость с химическим сдвигом, вызываемым гидридным лигандом, и установили, что в рассматриваемых комплексах с увеличением электроотрицательности *транс*-расположенного донорного атома ^1H сигнал ЯМР смещается в более сильное поле.

Для комплексов переходных металлов с гидридными лигандами в мостиковых положениях наиболее характерной является область τ 25—35.

Изучение тонкой структуры ^1H-спектров ЯМР (спин-спинового взаимодействия) позволяет устанавливать число гидридных лигандов и определять их химическую или магнитную эквивалентность. В этих спектрах в случае комплексов с неэквивалентными гидридными лигандами можно наблюдать небольшое спин-спиновое взаимодействие H—^1H. Значение констант спин-спинового взаимодействия J_{H^1H} составляют 5—10 Гц. Взаимодействие гидридных лигандов, находящихся в терминальных и мостиковых положениях в комплексах, содержащих оба типа лигандов,

вызывает расщепление сигнала в ^{1}H-спектре ЯМР со значением $J_{^1H^1H}$ около 14 Гц. Константы спин-спинового взаимодействия гидридного лиганда с атомами водорода других групп, например алкильных или циклопентадиенильных, обычно составляют только 1—3 Гц.

^{1}H-спектры ЯМР могут быть очень информативны. Вместе с тем получить точные интегральные кривые комплексов переходных металлов с гидридными лигандами часто трудно вследствие слабости сигналов. Поэтому кроме ^{1}H-спектров ЯМР рассматривают также спектры резонанса других ядер, взаимодействующих с водородом. В комплексах с гидридными лигандами, связанными с магнитноактивными ядрами переходных металлов, особенно ^{103}Rh, ^{183}W, ^{189}Os, ^{195}Pt, убедительное доказательство наличия связи M—H дают константы спин-спинового взаимодействия переходный металл — водород — J_{MH}. Значения J_{MH} для комплексов переходных металлов с гидридными лигандами варьируют в широких пределах. Так, во многих платиновых комплексах с терминальными гидридными лигандами константа J_{PtH} имеет значение 700—1500 Гц, тогда как для комплексов родия эта величина может быть менее 15 Гц. Для одного и того же центрального атома константа спин-спинового взаимодействия J_{MH} возрастает с увеличением *s*-электронного характера связи металл—водород и, таким образом, уменьшается с увеличением координационного числа металла. Уменьшается J_{MH} и при переходе от комплексов с гидридными лигандами в терминальных положениях к комплексам с мостиковыми гидридными лигандами. Например, для большого количества комплексов платины с мостиковыми гидридными лигандами значение константы спин-спинового взаимодействия J_{PtH} составляет около 400—600 Гц. Меньшая величина J_{PtH} в димерных комплексах отражает понижение *s*-характера связывающих орбиталей, т. е. связывающая электронная плотность на каждом ядре меньше, чем в мономерном аналоге.

Комплексы переходных металлов с гидридными лигандами часто стабилизированы π-акцепторными фосфорсодержащими лигандами. Для этих соединений анализ спектров ЯМР ^{31}P является общим способом установления стереохимии комплексов. Как правило, в спектрах данных комплексов значение $J_{PH\text{-}транс} \gg J_{PH\text{-}цис}$. В случае платиновых комплексов при *транс*-расположении связей P—Pt—H константа спин-спинового взаимодействия J_{PH} более 100 Гц, при *цис*-расположении — менее 25 Гц. Во многих комплексах иридия величины $J_{PH\text{-}транс}$ лежат в области 130—180 Гц, а $J_{PH\text{-}цис}$ — 10—30 Гц. Это соотношение констант позволяет устанавливать взаимное расположение фосфиновых и гидридных лигандов. Исключения иногда встречаются для комплексов металлов первого переходного ряда, в которых могут наблюдаться значительные искажения координационной сферы комплекса из-за влияния геометрической конфигурации лигандов.

Известно огромное число гидридных комплексов переходных металлов от IV до VIII группы периодической системы. Большинство из них наряду с гидридным содержат карбонильный, цианидный, фосфиновые, олефиновые и другие лиганды, т. е. лиганды, способные стабилизировать низкие степени окисления центрального иона металла.

Основным путем синтеза гидридных комплексов является окислительное присоединение водородсодержащих молекул HX. Частным случаем таких молекул является H_2.

Первые итоги препаративной химии гидридных комплексов были подведены в статьях [3, 4]. В данной главе изложены и проиллюстрированы характерными примерами основные способы синтеза гидридных комплексов переходных металлов. Более полную информацию можно получить из работ [1] и [5].

Взаимодействие комплексов с водородом. Синтез гидридных комплексов путем взаимодействия различных соединений с водородом весьма распространен. Например, реакция комплекса $[RhL_2PyCl]$, где $L = P(n\text{-}MeC_6H_4)_3$, с молекулярным водородом описывается уравнением:

$$[RhL_2PyCl] + H_2 \longrightarrow [(H)_2RhL_2PyCl].$$

Реакция $[Ir(Ar_2PC_2H_4PAr_2)_2]^+$, где $Ar_2P = C_6H_4(OMe)\text{—}PPh$, с H_2 в метаноле приводит к образованию $[(H)_2Ir_2(ArPC_2H_4PAr_2)_2]^+$. В результате взаимодействия водорода с димерным соединением $[Pd_2(PPh_3)_2]$ в растворе CH_2Cl_2 образуется $[(H)_2Pd_2(PPh_3)_2]$. Действие водорода на $[Pt(PR_3)_2C_2H_4]$, где R = Me, Et, дает смесь *цис*- и *транс*-$[(H)_2Pt(PR_3)_2]$. При взаимодействии водорода с раствором комплекса $[Ir(PEt_3)_2(C_8H_{12})]PF_6$ в этаноле происходит его присоединение с вытеснением координированного циклооктадиена. В результате получается комплекс $[(H)_2Ir(PEt_3)_2(EtOH)_2]PF_6$. Данные реакции можно рассматривать как типичные случаи окислительного присоединения. Часто они обратимы. Так, дигидридные комплексы, образующиеся в результате действия водорода на карбонильные соединения, превращаются в исходные под действием оксида углерода:

$$[Ir(CO)_3(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftarrows [(H)_2Ir(CO)_2(PPh_3)_2] + CO;$$

$$[Os_3(CO)_{12}] + H_2 \rightleftarrows [(H)_2Os_3(CO)_{10}] + 2CO.$$

Интересное свойство *о*-семихинолятного комплекса родия(I) $[(PPh_3)_2\overline{Rh\text{—}O\text{—}Z\text{—}O}]$ — возможность окислительного присоединения водорода без затрагивания парамагнитного лиганда.

В растворе толуола при комнатной температуре и атмосферном давлении образуется дигидридный комплекс родия $[(PPh_3)_2(H)_2Rh—O—Z—O]$. Общий триплетный характер спектра ЭПР говорит об эквивалентном положении фосфиновых лигандов относительно *о*-семихинолятного фрагмента. Протоны присоединившейся молекулы водорода находятся в плоскости *о*-семихинолятного лиганда и в *цис*-положении относительно друг другу.

В мягких условиях проведено гидрирование комплекса $[Ta_2(PMe_3)_4Cl_6]$, содержащего связь $Ta^{3+}{=}Ta^{3+}$, при 25 °С и давлении H_2 0,1 МПа в MeC_6H_5. В результате получен зеленый комплекс $[(H)_2Ta_2(PMe_3)_4Cl_6]$ с четырьмя мостиковыми связями: две — с атомами H и две — с атомами Cl. С помощью амальгамированного натрия в растворе $(MeOCH_2)_2$ происходит восстановление комплекса Ta^{4+} с образованием соединения Ta^{3+}. $[(H)_2Ta_2(PMe_3)_4Cl_4]$. Последний, в свою очередь, легко реагирует в эфире с H_2, HCl или Cl_2, приводя к биядерным продуктам присоединения по двойной связи металл — металл $[(H)_{4-m}Ta_2(PMe_3)_4Cl_{4+m}]$ (m=0, 1 или 2).

Для координационных соединений весьма характерна реакция циклометаллирования. Например, координированная молекула трифенилфосфина способна к внутрисферному превращению по схеме

$$M—PPh_2 \longrightarrow H—M—PPh_2.$$

Водород способен размыкать цикл с образованием новых гидридных связей. Так, показано, что при взаимодействии $[(H)_2Ru(PPh_2C_6H_4)(PPh_3)_2]^-$ с водородом при 0,1 МПа в тетрагирофуране за 24 ч с выходом 85% получается соединение $[(H)_3Ru(PPh_3)_2]^-$. Водород может участвовать в сложной цепи окислительно-восстановительных превращений, конечным результатом которых являются гидридные комплексы. Например, при взаимодействии водорода с $[Mo(ТГФ)_3Cl_3]$ в присутствии порошка амальгамированного магния и PMe_2Ph в тетрагидрофуране получается $[(H)_4Mo(PMe_2Ph)_2]$.

Являясь источником гидридных ионов, водород способен замещать внутрисферные ацидолиганды с образованием гидридных соединений. Так, в результате действия водорода при давлении 10 МПа на $[CpTaMe_4]$ в присутствии фосфинов и фосфитов (L) получены соединения типа $[Cp(H)_4TaL_2]$. Взаимодействие комплекса $[CpTaMe_3Cl]$ в подобных условиях в присутствии PMe_3 приводит к образованию $[Cp(H)_3Ta(PMe_3)_2Cl]$.

Окислительное присоединение водородсодержащих молекул. Самый распространенный способ получения гидридных комплексов — реакции окислительного присоединения. В качестве окислителя используют соединения различных классов: протонные кислоты, амины, фосфины, силаны, альдегиды, эфиры и др. Приведем отдельные примеры, включающие реакции с водородсодержащими соединениями различных классов.

Реакцией комплекса $[Pd(PR_3)_4]$ ($PR_3{=}PMePh_2$, PPh_3) с эквимолярным количеством HCl в эфире в атмосфере очищенного азота при —50 °С получается *транс*-$[HPdCl(PR_3)_2]$.

Описаны реакции окислительного присоединения HCl к карборановым комплексам иридия(I) общей формулы *транс*-$[Ir(\sigma\text{-}Z)COL_2]$, где HZ=карборан; $L{=}PPh_3$, $PMePh_2$. Отмечено, что стереохимическое строение продуктов присоединения зависит от состава реакционной среды и типа карборановых анионных лигандов.

Гетероядерный комплекс $[FeIr(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_4(PPh_3)_2]$ реагирует с комплексом ДМА·HCl, образуя продукт гидрохлорирования по атому Ir $[(CO)_3PPh_3Fe(\mu\text{-}PPh_2)IrH(Cl)CO(PPh_3)]$.

Реакцией $[PtQ_2]$ (Q=1,5-циклооктадиен) с ненасыщенными карбоновыми кислотами RCOOH ($R{=}MeC{=}CH_2$, $—CH_2CH{=}CH_2$) в присутствии трициклогексилфосфина (Z) получены комплексы *транс*-$[HPt(OCOR)Z_2]$.

При обработке $[Pd(\text{изо-}Pr_3P)_3]$ метанольным раствором CF_3COOH выделен *транс*-$[HPd(OCOCF_3)(\text{изо-}Pr_3P)_2]$.

Цианид водорода взаимодействует с комплексом иридия(I) $[Ir(PPh_3)_2COCl]$ с образованием $[HIrCN(PPh_3)_2(CO)Cl]$.

Реакция кластерного соединения $[Os_3(CO)_{12-n}(MeCN)_n]$ (n=0, 1, 2) с газообразным HNCO приводит к образованию двумостикового соединения $[(\mu\text{-}H)Os_3(\mu\text{-}NCO)(CO)_{10}]$.

К окислительному присоединению с образованием гидридных комплексов склонен и сероводород. Установлено, что при взаимодействии сероводорода с $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и *транс*-$[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$ в метиленхлориде приводит к образованию двухъядерного комплекса $[HRh(\mu\text{-}HS)(PPh_3)_2Cl]_2\cdot$ $\cdot CH_2Cl_2$ и мономерного соединения $[HIr(HS)(PPh_3)_2(CO)Cl]$.

Взаимодействием $[Fe_3(CO)_{12}]$ с RSH в толуоле при температуре 70 °С были получены кластерные соединения состава $[(\mu\text{-}H)Fe_3(\mu_3\text{-}H)(CO)_9]$, где $R{=}CMe_3$, C_6H_{11}. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в соединении треугольника из трех атомов железа. К атомам железа координированы концевые CO-группы. Под плоскостью Fe_3 расположен μ_3-мостиковый лиганд SR^-, а мостиковый атом водорода связывает атомы железа по наиболее длинной стороне треугольника.

Лигандом с интересными свойствами оказался фосфинотиол $Ph_2PCH_2CH_2SH$(PSH). Установлено, что при взаимодействии с $[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$ в нейтральной среде он вступает в реакцию окислительного присоединения с образованием хелатногидридного комплекса. В щелочной среде этот лиганд дает просто хелатный комплекс. Оба комплекса находятся в генетической связи. Изученные реакции наглядно выражаются сле-

дующей схемой:

$$\text{OC}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{Cl} \begin{cases} \xrightarrow{\text{PS}^-} \text{OC}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{PPh}_2\text{—S}) + \text{PPh}_3 + \text{Cl}^- \\ \qquad\qquad \Updownarrow \text{HCl} \\ \xrightarrow{\text{PSH}} \text{OC}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir(H)(Cl)}(\text{PPh}_2\text{—S}) + \text{PPh}_3 + \text{HCl} \end{cases}$$

Новый гидридный комплекс $[C_5Me_5(H)_2Ir(SiEt_3)Cl]$ с выходом 70% получен взаимодействием $(C_5Me_5Ir)_2Cl_4$ с Et_3SiH в метиленхлориде при 20 °C. Промежуточным соединением является биядерный комплекс $[(C_5Me_5Ir)_2(H)_2Cl_2]$, который в результате окислительного присоединения триэтилсилана дает $[C_5Me_5Ir(H)_2(SiEt_3)Cl]$.

Взаимодействие *о*-семихинолятного комплекса родия $[(PPh_3)_2Rh\text{—O—Z—O}]$ с $HЭR_3$ (Э = Sn, Ge, Si) протекает с высокой скоростью уже при −30 °C с образованием ряда промежуточных парамагнитных комплексов. На начальных стадиях процесса спектр ЯМР фиксирует образование гидридных комплексов, содержащих связь Rh—H. В реакции с $HSnBu_3$ происходит окислительное присоединение последнего к исходному комплексу. Реакция с триэтилсиланом приводит к образованию дигидридного хелатного комплекса родия $[(PPh_3)_2(H)_2Rh\text{—O—Z—O}]$.

Реакцией $[Rh(PMe_3)_3Cl]$ с избытком непредельного альдегида $CH_2{=}CHCH_2CH_2CHO$ в толуоле в атмосфере азота получен комплекс $[HRh(COCH_2CH_2CH{=}CH_2)(PMe_3)_3Cl]$. На основе ^1H- и ^{31}P-ЯМР-спектров установлено, что в *транс*-положении к одному из фосфинов находится H-лиганд, а к родию через атом углерода ацильной группы координирован лиганд $COCH_2CH_2CH{=}CH_2$.

Взаимодействием $[IrQR]$, где $Q = \eta^2$-циклооктен, $R = N(SiMe_2CH_2PPh_2)_2$, с параформальдегидом $(HCHO)_n$ получен меридиональный *транс*-дигидридный комплекс $[(H)_2Ir(CO)R]$:

$$[\text{IrQR}] \xrightarrow[-Q]{(\text{HCHO})_n} (\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{P})_2\text{N—Ir(H)(CHO)} \longrightarrow (\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{P})_2\text{N—Ir(H)}_2\text{(CO)}$$

Комплекс $[Ir(PMe_3)_4]PF_6$ при обработке полиформальдегидом в ТГФ в течение 2 ч превращается в белый продукт состава $[HIr(CHO)(PMe_3)_4]PF_6$.

Добавление ацетальдегида к бензольному раствору комплекса $[Os(CO)_2(PPh_3)_2]$ и облучение реакционной смеси УФ-светом в течение 8—9 ч приводит к $[HOs(COMe)(CO)_2(PPh_3)_2]$. Комплекс $[Ir(C_8H_{11})(PMe_3)_3Cl]$ реагирует с ацетальдегидом с образованием $[HIr(COMe)(PPh_3)_3Cl]$.

Альдегиды RCHO, где R = Me, Ph, *p*-FC_6H_4, OMe, вступают в реакции окислительного присоединения с $[Rh(PMe_3)_3Cl]$ с образованием устойчивых *цис*-гидридоацилродиевых комплексов:

$$[\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Cl}] \xrightarrow{\text{RCHO}} \textit{цис}\text{-}[\text{HRh}(\text{COR})(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}].$$

Окислительное присоединение этиленоксида к комплексу $[Ir(C_8H_{11})(PMe_3)_3Cl]$ в атмосфере азота при −10 °C приводит к образованию $[HIr(CH_2CHO)(PMe_3)_3Cl]$. При аналогичной реакции с $[Ir(PMe_3)_2(CO)Cl]$ получается соединение

$$[HIr(CH_2CHO)(PMe_3)_2(CO)Cl].$$

В результате взаимодействия соединения $[Ir(C_8H_{14})(PMe_3)_3Cl]$ с пропиленоксидом и стирилоксидом выделены комплексы $[HIr(CH_2COR)(PMe_3)_3Cl]$, где R = Me и Ph соответственно.

Взаимодействием комплекса $[Ir(C_8H_{14})(PMe_3)_3Cl]$ с эфиром HCOOMe в тетрагидрофуране в течение 3,5 ч получен комплекс $[HIr(CO_2Me)(PMe_3)_3Cl]$.

При взаимодействии кластеров такого типа, как $[Ru_3(CO)_{12}]$ и $[(H)_2Os_3(CO)_{10}]$ с гидроксиалкином HC_2CMe_2OH в результате переноса атома водорода к металлу образуются соединения $[HM_3(CO)_9(C_2CMe_2OH)]$ (M = Ru, Os).

В результате термолиза циклогексилидениминового комплекса $[Os_3(CO)_{11}NHC(CH_2)_5]$ выделяются гидридные комплексы:

$$[(\mu\text{-H})Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-NC})(CH_2)_5]$$
$$\text{и } [(\mu\text{-H})_2Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-NH})C(CH_2)_4C].$$

Первый из них образуется при преимущественном расщеплении связи с переносом атома водорода на металлический каркас, а второй является продуктом расщепления двух C—H-связей с переносом атомов водорода в треугольнике Os_3:

$$\text{H—Os(CO)}_3\text{—H};\ (\text{CO})_3\text{Os}\text{-----}\text{Os(CO)}_3;\ \text{C—C=NH}$$

Взаимодействием растворов NiQ (Q = 1,5-циклооктадиен), трициклогексилфосфина (Z) и сукцинимида (HL) в тетрагидрофуране в соотношении 1 : 2 : 1 был получен гидридимидный

комплекс *транс*-$[HNiLZ_2]$. Аналогичный палладиевый комплекс $[HPdLZ_2]$ выделен в результате реакции $[PdZ_2]$ с HL.

Кластерное соединение $[Os_3(CO)_{12}]$ реагирует с RNH_2 с образованием $[HOs_3(CO)_{10}(RNHCO)]$, содержащего мостиковый амидолиганд

$$\text{H–N(R)–C(=O)}; \quad (CO)_4Os - Os(CO)_3 - Os(CO)_3(H)$$

Считают, что аналогичное соединение образуется при растворении кластера $[Os_3(CO)_{12}]$ в жидком аммиаке. Неустойчивому комплексу приписывают состав $[HOs_3(CO)_{10}(NH_2CO)]$.

Было изучено взаимодействие фосфинов PRH_2 (где R=Ph, *n*-$MeOC_6H_4$, C_6H_{11}) и PPh_2H с кластером $[Os_3(CO)_{12}]$. При реакции с кластером фосфинов PRH_2 образуются два типа комплексов: $[(\mu\text{-}H)Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}PRH)]$ и $[Os_3(CO)_{11}PRH_2]$. Для PPh_2H в тех же условиях получается только $[Os_3(CO)_{11}PPh_2H]$. Комплекс $[Os_3(CO)_{11}PRH_2]$ при термолизе в толуоле превращается в соединение $[(\mu\text{-}H)Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}PRH)]$, а в нонане образуется комплекс $[(\mu\text{-}H)_2Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-}PR)]$.

Полимерные комплексы $[(\mu_2\text{-}H)_2Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}PPh)]$ и $[(\mu_2\text{-}H)Mn_2(CO)_8(\mu_2\text{-}PPh_2)]$ получаются с хорошим выходом в реакции между PPh_2H и $[Ru_3(CO)_{12}]$, а также с $[Mn_2(CO)_{10}]$. Образующиеся гидридные комплексы оказались интересны тем, что вступают в большое число различных реакций без нарушения кластерных фрагментов Ru_3 и Mn_2.

Установлено, что в толуоле при 60 °C в реакции кластера $[Ru_3(CO)_{12}]$ с $AsPhH_2$ выделяется смесь продуктов

$$[(\mu\text{-}H)_2Ru_3(CO)_9(\mu\text{-}AsPh)] \text{ и } [Ru_2(CO)_6(\mu\text{-}AsPhH)].$$

Образование гидридных комплексов в результате разрыва связи С—Н. Образование гидридных комплексов при взаимодействии с молекулами, имеющими связь С—Н, происходит довольно часто. Как правило, этот путь не является препаративным способом их получения. Однако образующиеся в этих реакциях комплексы являются важными промежуточными соединениями в цепи сложных (часто каталитических) превращений. К их числу относятся и реакции циклометаллирования. Многие из этих реакций можно рассматривать как окислительное присоединение С—Н-кислот. Однако чаще их относят к реакциям внедрения иона металла в связь С—Н.

Установлено, что взаимодействием $[C_6H_6Os(PMe_3)C_2H_3R]$, где R=H, Me, с PMe_3 в бензольном растворе при 70 °C получается комплекс $[HOsPh(PMe_3)_4]$. Считают, что разрыву связи С—Н и образованию гидридных соединений этих металлов способствует присоединение к комплексу Р-донорных лигандов.

При нагревании комплексов $[CpRu(R)PPh_3]$ (R=Et, Pr, Bu, *изо*-Bu) в толуоле до 80 °C происходит β-H-элиминирование из лиганда с образованием гидридных комплексов общей формулы $[CpHRu(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHR')PPh_3]$ (R′=H, Me, Et). Гидридный комплекс $[(H)_2Nb_2(C_5H_4)_2Cp_2]$ легко образуется при димеризации мономерного ниобоцена $[Cp_2Nb]$.

Реакция комплексов $[IrCO(PPh_3)_2(CH_2ЭMe_3]$, где Э=C или Si, с $P(OPh)_3$ в толуоле при комнатной температуре сопровождается ортометаллированием фосфитного лиганда и приводит к комплексу с двумя пятичленными металлоциклами $[HIr\{C_6H_4OP(OPh)_2\}_2P(OPh)_3]$.

Методом ^{31}P-ЯМР-спектроскопии изучена бинарная система $[Ir(PPh_3)_3Cl]$—LiR, где R=Ph, *м*-MeC_6H_4, Me, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3. Показано, что при взаимодействии $[Ir(PPh_3)_3Cl]$ с 2—3 эквивалентами LiR в ТГФ образуются неустойчивые комплексы $[Ir(PPh_3)_3R]$, которые легко подвергаются реакции циклометаллирования с вовлечением одного из фенильных радикалов фосфинового лиганда, образуя

$$[HIrR(o\text{-}C_6H_4PPh_2)PPh_3] \text{ и } [HIrR(o\text{-}C_6H_4PPh_2)(PPh_3)_2].$$

Обработкой раствора комплекса $[IrQCl]_2$ (Q=1,5-циклооктадиен) диметилфенилфосфином в MeCN с последующим добавлением водного раствора NH_4PF_6 получены белые кристаллы комплекса *фац*-$[HIr(C_6H_4PMe_2)(PMe_2Ph)_3]PF_6$, являющегося продуктом циклометаллирования с вовлечением в реакцию внутрисферного PMe_2Ph.

Взаимодействием комплекса осмия *фац*-$[Os(PPh_3)_3Cl_3]$ с Me_3SiCH_2MgCl в смеси толуол — эфир при —70 °C с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 2 сут получен коричневый циклометаллированный комплекс $[HOs(CH_2SiMe_3)Cl(C_6H_4PPh_2)(PPh_3)]$. Это также типичная реакция циклометаллирования.

Гидридные комплексы образуются в результате внутрисферных превращений формильных и формиатных лигандов. Так, твердофазное изотермическое нагревание комплекса $[Os(\eta^2\text{-}CH_2O)(CO)_2(PPh_3)_2]\cdot H_2O$ при 75 °C в течение 8—12 ч приводит к образованию $[HOs(CHO)(CO)_2(PPh_3)_2]$. Нагреванием твердых формиатных комплексов общей формулы *цис*-$[M(O_2CH)Bipy_2CO]PF_6$, где M=Os, Ru, получены гидридные комплексы *цис*-$[HM(CO)Bipy]PF_6$.

Формилфторид CHFO реагирует с карбонильными комплексами $[Mn(CO)_5]^-$, $[CpM(CO)_3]^-$, где M=Mo, W, в ТГФ при комнатной температуре с образованием неустойчивых соединений, содержащих лиганд CHO^-, которые затем превращаются в карбонилгидридные соединения $[HMn(CO)_5]$ и $[HMCp(CO)_3]$. Возможная схема реакции:

$$[Mn(CO)_5]^- \xrightarrow{CHFO} [FMn(CHO)(CO)_5]^- \xrightarrow{-F} [Mn(CHO)(CO)_5] \xrightarrow{-CO} [HMn(CO)_5].$$

Кипячением *транс*-$[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$ в $Cl(CH_2)_nMe$ ($n=5$—8) в течение нескольких часов получены комплекс $[HIr(PPh_3)_2(CO)Cl_2]$ и соответствующие 1-алкены. Образование гидридного комплекса представляется следствием β-элиминирования атома водорода из продукта окислительного присоединения алкилхлорида. Аналогичный процесс наблюдали в реакции $NaRuCo_3(CO)_{12}$ с Me_3CCl:

$$NaRuCo_3(CO)_{12} + Me_3CCl \longrightarrow (H)RuCo_3(CO)_{12} + NaCl + Me_2C=CH_2.$$

Протонирование в комплексе центрального атома. В 1955 г. было установлено, что комплексы переходных металлов могут играть роль оснований за счет протонирования центрального атома. До этого комплексы с протонсодержащими лигандами рассматривали лишь как бренстедовские кислоты.

При протонировании атома (иона) металла происходит переход его электронной пары на водород с образованием гидридного лиганда. Таким образом, образование гидридных комплексов путем протонироваиия центрального иона, по существу, также является реакцией окислительного присоединения.

Реакция протонирования центрального атома существенно зависит от среды. Так, $[Ni(Dppe)_2]$ реагирует с кислотами HX в водных растворах с образованием водорода и соединений $[Ni(Dppe)_2]X_2$. Этот же исходный комплекс при взаимодействии с безводными кислотами дает гидридное соединение $[HNi(Dppe)_2]X$. В тетрагидрофуране $[Os(CO)_3(PPh_3)_2]$ реагирует с водными галогенводородными кислотами HX с образованием $[Os(CO)_2(PPh_3)_2X_2]$, а в бензоле в отсутствие воды взаимодействие с HCl и HBr приводит к образованию гидридных комплексов $[HOs(CO)_3(PPh_3)_2]X$. Иногда на направление реакции протонирования существенное влияние оказывает природа аниона кислоты. Например, если анионы кислоты обладают слабыми лигандными свойствами (ClO_4^-, PF_6^-), то протонирование комплекса $[IrNO(PPh_3)_3]$ протекает по центральному атому и приводит к образованию гидридного катионного комплекса $[HIrNO(PPh_3)_3]^+$. При использовании галогенводородных кислот галогенидные ионы входят во внутреннюю сферу комплекса, а протонирование направлено на нитрозильный лиганд. В результате реакции получается $[Ir(NH_2OH)(PPh_3)_2Cl_3]$.

Накоплен большой фактический материал по синтезу гидридных комплексов путем протонирования центрального атома. Так, установлено, что $Na_2Os(CO)_4$ взаимодействует с избытком 80%-ной H_3PO_4 с образованием $[(H)_2Os(CO)_4]$. Метилидиновый комплекс $[W(C{\equiv}CM_3)L_2Cl]$, где $L=Me_2PC_2H_4PMe_2$, реагирует с CF_3COOH в эфире при комнатной температуре с образованием $[HW(CCMe_3)L_2Cl]CF_3COO$.

Комплексы $[C_6H_6ML(C_2H_3R)]$, где $L=PMe_3$, $M=Ru$, Os, $R=H$, Me, в ацетоне реагируют с кислотами с протонированием центрального атома, образуя катионы $[C_6H_6(H)ML(C_2H_3R)]^+$, которые выделены в виде солей с анионами BF_4^- и PF_6^-.

Двухъядерный комплекс $[(\mu\text{-}H)Rh_2(\mu\text{-}CO)(CO)_2L_2]BF_4$ выделен по реакции между $[Rh(CO)_2L]$, где $L=\eta^5\text{-}C_5Me_5$, и HBF_4 в эфире. В аналогичных условиях в реакции $[Ir(CO)_2L]$ с HBF_4 получается $[HIr(CO)_2L]BF_4$.

При взаимодействии $[Fe_2(CO)_4(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}Ph_2PCH_2PPh_2)]$ с кислотами HBF_4, HPF_6, CF_3COOH, HCOOH и другими образуется катионный комплекс

$$[(\mu\text{-}H)Fe_2(CO)_4(\mu\text{-}CO)(\mu\text{-}Ph_2PCH_2PPh_2)]^+.$$

При исследовании химических свойств полигидридов вольфрама было установлено, что действие различных протонных кислот на растворы фосфингидридных комплексов $[(H)_4WL_4]$ в метиленхлориде приводит к образованию $[(H)_5WL_4]^+$. Параметры их спектров ПМР зависят от природы фосфиновых лигандов L, но не зависят от вида используемой кислоты (CF_3COOH, $HClO_4$, HCl, HBF_4). Сопоставление полученных данных с приведенными в литературе показывает, что по своему отношению к кислотам тетрагидриды вольфрама ие являются исключением среди фосфингидридных комплексов переходных металлов третьего ряда. Более того, присоедииение протона и образование сравнительно устойчивых гидридных комплексов при взаимодействии с кислотами может рассматриваться как достаточно общая реакция фосфингидридных комплексов переходных металлов третьего ряда. Так, комплексы типа $[(H)_3ReL_4]$ при действии кислот образуют устойчивые соединения $[(H)_4ReL_4]X$. Хотя обработка $[(H)_4Os(PMePh_2)_3]$ кислотой CF_3COOH дает неустойчивый катион $[(H)_5Os(PMePh_2)_3]^+$, а $[(H_2)OsL_4]$ превращается в устойчивый катион $[(H)_3OsL_4]^+$. Фосфингидридные комплексы переходных металлов первого и второго ряда значительно меиее склонны к образованию устойчивых продуктов протонирования и их взаимодействие с кислотами обычно приводит к выделению водорода.

Взаимодействие комплексов с бор- и алюмогидридами. Взаимодействие комплексов с бор- и алюмогидридами широко используется для синтеза гидридных соединеиий переходных металлов. Как правило, в этих реакциях происходит замещение внутрисферных ацидолигандов (чаще всего галогенидных ионов) на гидридный анион. В качестве бор- и алюмогидридов чаще всего применяют $Na[BH_4]$, $Li[AlH_4]$ и алкилпроизводные $Li[BHR_3]$ и $Na[AlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2]$. При использовании в качестве донора гидридных анионов $Li[AlH_4]$ реакции обычно проводят в эфирах и тетрагидрофуране, а для $Na[BH_4]$ наряду с этими растворителями применяют также спирты. Тетрагидрофуран как среда применяется и в случае алкилгидридиых соединений бора и алюминия. Для этой же цели могут быть использованы ароматические растворители. Приведем в качестве примеров несколько конкретных реакций.

Установлено, что взаимодействие боргидрида натрия с *транс*-$[PtCl(\text{трет-}Bu_2PCME_2CH_2)L]$, где L — алкил и арилфосфины, в абсолютном этаноле протекает практически количественно за несколько минут в соответствии с уравнением

$$[\overline{PtCl(\text{трет-}Bu_2PCMe_2CH_2)}L] + Na[BH_4] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [\overline{HPt(\text{трет-}Bu_2PCMe_2CH_2)}L] + NaCl + {}^1/_2B_2H_6.$$

При взаимодействии $[C_5Me_5Rh(PMe_3)Br(Ph)]$ с $Li[BHBu_3]$ в ТГФ образуется очень чувствительный к воздуху гидридный комплекс $[C_5Me_5(H)Rh(PMe_3)Ph]$. Комплекс $[Cp_2(H)TaCO]$ синтезирован по реакции $[Cp_2TaCl_2]$ с $Na[BH_4]$ с последующим добавлением Et_3N и пропусканием CO через реакционную смесь. В кипящем MeOH комплекс $[OsCOL_3X_2]$ ($X=Cl$, Br; $L=AsPh_2Me$, $AsPh_2Et$) реагирует с $Na[BH_4]$, образуя $[HOsCOL_3X]$.

При взаимодействии $[C_5Me_5Ir(PMe_3)Cl_2]$ с 1,5 эквивалентами $Na[BH_4]$ в изопропиловом спирте образуется моногидрид $[C_5Me_5(H)Ir(PMe_3)Cl]$, а с избытком этого реагента или $Na[AlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2]$ — крайне чувствительный к воздуху дигидридный комплекс $[C_5Me_5(H)_2IrPMe_3]$.

Взаимодействием $[CuPR_3Cl]_4$, где $R=Ph$, *n*-MeC_6H_4, *изо*-PrO, с $Li[BHEt_3]$ в тетрагидрофуране получен $[HCuPR_3]_6$, при кипячении $[RuCl_2Q]X$ с избытком $Na[BH_4]$ в ТГФ — желтый мелкокристаллический комплекс $[HRu(\eta^2\text{-}BH_4)Q]$, где $Q= =PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$.

Описан одностадийный синтез фосфингидридных комплексов молибдена и вольфрама типа $[(H)_4ML_4]$ из галогенидов. Так, добавлением $[MoCl_5]$ к смеси $Ca[BH_4]_2$ и бутилдифенилфосфина в диметоксиэтаноле получили $[(H)_4W(PBuPh_2)_4]$. Действием смеси $Li[BH_4]$ и метилдифенилфосфина в диэтиловом эфире на WCl_6 выделен аналогичный тетрагидридный комплекс $[(H)_4W(PMePh_2)_4]$. Взаимодействие комплексов

$$[C_6Me_6Ru(CF_3COO)_2PR_3],$$

где $PR_3=PMe_3$, $PMePh_2$, PPh_3, с $Li[AlH_4]$ или $Na[AlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2]$ в ТГФ или в C_6H_6 приводит к гидридно-фосфиновым комплексам общей формулы $[C_6Me_6(H)_2RuPR_3]$.

Чувствительный к воздуху $[Cp(H)_2RhP(i\text{-}Pr)_3]$ получен действием $Na[AlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2]$ на $[CpRh(CF_3COO)P(\text{изо-}Pr)_3]$. В результате обработки смеси 1,1,1-три(дифенилфосфинометил)этана (L) и $[Fe(H_2O)_6](BF_4)_2$ в ТГФ избытком $Na[BH_4]$ при 60 °C с последующим удалением растворителя получено красное чувствительное к воздуху комплексное соединение $[HFeL(BH_4)]$.

Взаимодействием с боргидридами и алюмогидридами можно осуществлять не только реакции замещения, но и присоединения гидридного лиганда. Так, при действии $Li[AlH_4]$ на $[CpFeCO(Dppe)]PF_6$ при —78 °C в тетрагидрофуране получается $[Cp(H)FeCO(Dppe)]$.

В заключение этого раздела следует указать, что источником водорода для гидридных комплексов часто служат спирты. Как правило, они одновременно играют роль растворителя и реагента. Как реагенты спирты являются источником водорода и проявляют восстановительные свойства, окисляясь до альдегидов, кетонов и алканов. С использованием дейтериевой метки установлено, что гидридные лиганды образуются как из водорода, связанного с атомом углерода, так и с атомом кислорода. Источником водорода также могут быть следы воды, имеющиеся в спиртах. В качестве исходных комплексов чаще всего используют галогенсодержащие соединения. При их восстановлении спиртами образуются галогенводородные кислоты. Поэтому введение в реакцию оснований обычно способствует лучшему выходу гидридных комплексов.

Кроме спиртов для получения гидридных комплексов в качестве восстановителей используют муравьиную кислоту, гидразин, щелочные металлы. Последние используют как таковые, в виде амальгамы или в виде соединения с нафталином в тетрагидрофуране. Реакции во всех этих случаях протекают по сложному многостадийному механизму. Часто важную роль в них играет вода.

Гидридные комплексы также получают в реакции с алкильными соединениями лития, магния, алюминия. Считают, что вначале образуются алкильные соединения переходных металлов. Далее они превращаются, например, по схеме

$$L_nM - C_2H_5 \rightleftharpoons L_n(H)M(C_2H_4).$$

Процесс превращения σ-алкильных соединений в π-комплексы, содержащие гидридный лиганд, обратим. Положение равновесия зависит от многих факторов: природы центрального атома, характера других внутрисферных лигандов, вида растворителя и др.

3.4. РЕАКЦИИ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Гидридный лиганд в комплексах переходных металлов способен к реакциям обмена с молекулами растворителей, имеющих подвижные атомы водорода, молекулярным водородом и олефинами. Исследованию обмена способствует наличие удобных для работы изотопов — дейтерия и трития (практически для этой цели используется лишь дейтерий). Присутствие кислот облегчает обмен гидридного лиганда с протонными растворителями, в частности, водой и спиртами. Считают, что процесс обмена протекает через стадию окислительного присоединения протона к центральному атому. Этот же процесс объясняет экспериментально установленные факты ярковыраженных кислотных свойств некоторых гидридных комплексов.

Диссоциации нейтральных гидридных комплексов на ион водорода и анион способствует сольватация молекулами растворителя образующихся ионов, поэтому кислотные свойства гидридных комплексных соединений ярче проявляются в полярных растворителях.

Обратимые реакции, которые приводят к получению гидридных комплексов, позволяют предсказывать протекание обмена с тем или иным реагентом. Так, поскольку водород способен к реакциям окислительного присоединения, то обмен гидридного лиганда с молекулярным водородом или дейтерием осуществляется быстро и в довольно мягких условиях. Из предыдущего раздела видно, что во многих комплексах арилфосфины участвуют в образовании циклов, включающих металл. По этой причине атом водорода фенильного кольца в орто-положении способен участвовать в реакциях обмена. Данным путем удается вводить дейтериевую метку селективно в орто-положение арильного радикала триарилфосфина.

Поскольку алкильные комплексы находятся в генетической связи с гидридалкеновыми, то естественно предполагать обмен водородом алкенов с гидридными комплексами. Экспериментально показано, например, что дейтеридный комплекс *транс*-$[DPtCl(PEt_3)_2]$ обменивается с этиленом и 1-октеном.

Гидридный лиганд способен замещаться на галогенидный. Например, в присутствии триэтиламина осуществлена реакция:

$$[Cp_2Nb(CO)H] + GaCl_3 \longrightarrow [Cp_2Nb(CO)Cl] + GaCl_2H.$$

Терминальный гидридный лиганд способен образовывать связь еще с одним атомом металла, становясь мостиковым. Это свойство гидридного лиганда позволяет целенаправленно синтезировать мостиковые гидридные комплексы. Для этого терминальные гидридные соединения вводят в реакцию с другими комплексами в определенном стехиометрическом соотношении. Для замыкания мостика второй комплекс должен быть координационно ненасыщенным или содержать лиганд, легко уходящий из внутренней сферы, т. е. легко освобождающий координационное место. Так, взаимодействием $[Cp_2HTaCO]$ с $[ML_n(\text{ТГФ})]$, где $ML_n = Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$, $W(CO)_5$ и $CpMn(CO)_2$, в ТГФ получают с количественным выходом двухъядерные комплексы $[Cp_2COTa(\mu\text{-}H)ML_n]$.

Добавлением $[Au(PR_3)(\text{ТГФ})]^+$ $(R = Ph, Et)$ к раствору *мер*-$[(H)_3Ir(PPh_3)_3]$ в ТГФ получены двухъядерные комплексы:

$$\left[R_3P\text{—}Au\text{—}H\text{—}Ir(H)_2(PPh_3)_3 \right]^+ .$$

В аналогичных условиях $[Au(PEt_3)(\text{ТГФ})]^+$ в реакции с *транс*-$[HPt(C_6Cl_5)(PEt_3)_2]$ дает комплекс:

$$\left[Et_3P\text{—}Au\text{—}H\text{—}Pt(PEt_3)(Et_3P)(C_6Cl_5) \right]^+ .$$

Взаимодействием эквимолярных количеств $[(H)_2WCp_2]$ и $[PhPt(Me_2CO)(PEt_3)_2]^+$ при $-78\,°C$ в ацетоне получены биметаллические комплексы $[Cp_2HW(\mu\text{-}H)PtPh(PEt_3)_2]^+$. При взаимодействии 2 моль $[PhPt(Me_2CO)(PEt_3)_2]^+$ с 1 моль $[(H)_2WCp_2]$ происходит образование $[PtPh(PEt_3)_3]^+$ и $[Cp_2W(\mu\text{-}H)_2PtPh(PEt_3)]^+$. Взаимодействием метанольного раствора $[Rh(Dppe)(MeOH)_2]^+$ с эквимолярным количеством $[(H)_5IrQ_2]$, где $Q = P(\textit{изо}\text{-}Pr)_3$, получен биметаллический комплекс $[DppeRh(\mu\text{-}H)_2Ir(H)_2Q_2]$. Комплексный гидридный анион $[HCr(CO)_5]^-$ реагирует с комплексами $[M(CO)_5L]$, где $M = Mo$, W; L — пиперидин, или $[Mo(CO)_4LL']$, где L — пиперидин, $L' = PPh_3$, в ТГФ при комнатной температуре, образуя гетероядерные комплексы

$[Cr(CO)_5(\mu\text{-}H)M(CO)_5]^-$ или $[Cr(CO)_5(\mu\text{-}H)Mo(CO)_4L']^-$.

Мостиковые гидридные соединения, как промежуточные, обеспечивают перенос гидридного лиганда от одного комплекса к другому. Так, миграцию гидридного лиганда наблюдали в реакции между $[(H)_2ZrCp_2]$ и $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$ с образованием $[HZrCp_2Cl]$ и $[HRu(PPh_3)_3Cl]$. При взаимодействии дигидридных комплексов $[(H)_2MCp_2]$, где $M = Mo$, W, с $[Fe_2(CO)_9]$ или $[Fe_3(CO)_{12}]$ в толуоле образуются ионные соединения $[HMCp_2CO]^+[HFe_3(\mu\text{-}CO)(CO)_{10}]^-$. Анион $[HVCp(CO)_3]^-$ в реакциях с $[Fe(CO)_5]$, $[Cr(CO)_6]$, $[V(MeC_5H_4)(CO)_4]$, а также $[ReMe(CO)_5]$, $[Re(MeCO)(CO)_5]$ в результате обмена лигандами H^- и CO дает во всех случаях $[VCp(CO)_4]$ и соответствующие гидридные соединения $[HFe(CO)_4]^-$, $[HCr(CO)_5]^-$, $[HV(MeC_5H_4)(CO)_3]^-$, $[HReMe(CO)_4]^-$ и $[HRe(MeCO)(CO)_4]^-$.

Весьма характерное свойство гидридных комплексов — их склонность к реакциям восстановительного элиминирования и реакциям внедрения в связь М—Н.

Реакции, связанные с выделением водорода. Выделение водорода из гидридных комплексов переходных металлов — распространенный тип реакций восстановительного элиминирования. Часто они обратимы и связаны с окислительным присоединением водорода:

$$HMHL_n \rightleftharpoons H_2 + ML_n.$$

Основной фактор стабилизации М — Н-связи — большая электронная плотность иа центральном атоме. Следовательно, равновесие в такой системе смещается вправо при наличии лигандов, являющихся слабыми σ-донорами и сильными π-акцепторами.

Большой интерес представляет чередование реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Так, установлено, что комплекс $[(H)_3Ir(PPh_3)_3]$ теряет водород при УФ-облучении, а затем отнимает его от фенильного атома углерода координированного фосфина. Образующийся таким внутримолекулярным окислительным присоединением комплекс иридия(III) далее выделяет водород по схеме

$$[(H)_3Ir(PPh_3)_3] \xrightarrow{h\nu} [HIr(PPh_3)_3] + H_2$$

$$\downarrow$$

$$[(H)_2Ir(C_6H_4PPh_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{h\nu} [Ir(C_6H_4PPh_2)(PPh_3)_2] + H_2$$

Выявлено чередование внутримолекулярных процессов, включая окислительное присоединение с разрывом связи С—Н фенильного кольца фосфина:

$$[(H)_2FeN_2(PEtPh_2)_3] \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} [FeN_2(PEtPh_2)_3] + H_2$$

$$\downarrow$$

$$[HFe(C_6H_4PEtPh)N_2(PEtPh_2)_2]$$

При обработке HCl раствора комплекса $[Pd(P\text{-}трет\text{-}Bu_3)_2]$ в гексане получен продукт *транс*-$[HPdCl(P\text{-}трет\text{-}Bu_3)_2]$. Он устойчив в твердом состоянии, но в бензольном растворе подвергается внутримолекулярному циклометаллированию с отщеплением H_2 и образованием $[PdCl(CH_2Me_2CPBu_2)\text{-}трет\text{-}Bu_3]$.

Гидридные комплексы способны взаимодействовать с кислотами с выделеиием водорода. В этих реакциях происходит окисление гидридного лиганда ионом водорода. Например, комплекс $[HPd(PPh_3)_2Cl]$, полученный окислительным присоединением HCl к $[Pd(PPh_3)_4]$, взаимодействует далее с кислотой по уравнению

$$[HPd(PPh_3)_2Cl] + HCl \longrightarrow H_2 + [Pd(PPh_3)_2Cl_2].$$

Эта реакция не относится к типу восстановительного элиминирования, так как здесь не изменяется степень окисления центрального иона. Однако если допустить, что имеет место стадия

$$[HPd(PPh_3)_2Cl] + HCl \longrightarrow [(H)_2Pd(PPh_3)_2Cl_2],$$

вслед за которой протекает процесс

$$[(H)_2Pd(PPh_3)_2Cl_2] \longrightarrow H_2 + [Pd(PPh_3)_2Cl_2],$$

то выделение водорода можно рассматривать как результат восстановительного элиминирования. Механизм, по которому

происходит выделение водорода, зависит от многих факторов, и в частности, от природы иона металла и характера других внутрисферных лигандов. Для комплексов палладия наиболее вероятно выделение водорода в результате взаимодействия гидридного лиганда с ионом водорода.

При взаимодействии комплекса платины(0) $[Pt(PPh_3)_4]$ с трихлорсиланом идентифицированы комплексное соединение $[Pt(PPh_3)_2(SiCl_3)_2]$ и H_2. Вероятно, реакция протекает так же, как и палладиевого аналога $[Pd(PPh_3)_4]$ с HCl, и в суммарном виде выражается следующим уравнением:

$$[Pt(PPh_3)_4] + 2HSiCl_3 \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(SiCl_3)_2] + H_2 + 2PPh_3.$$

Взаимодействие комплекса $[(H)_4Mo(PMe_2Ph)_4]$ с избытком $H[BF_4]\cdot Et_2O$ в MeCN приводит к выделению H_2 и образованию $[(H)_2Mo(PMe_2Ph)_4(MeCN)_2](BF_4)_2$.

Отщепление водорода от гидридных комплексов формально является мономолекулярной реакцией. В ней важную роль должен играть растворитель. Так, выделение водорода по реакции

$$[(H)_2Co\{P(OMe)_3\}_4]^+ \rightleftharpoons H_2 + [Co\{P(OMe)_3\}_4]^+$$

в ацетонитриле протекает значительно быстрее, чем в метиленхлориде. Одна из возможных причин этого — изменение реакционной способности в результате образования интермедиата $[(H)_2Co\{P(OMe)_3\}_3(MeCN)]$. Участие в таких реакциях растворителя показано в работе [6]. Например, в ней установлено, что фотоинициируемое выделение водорода протекает через промежуточное образование неустойчивого координационно-ненасыщенного соединения, которое взаимодействует с молекулами растворителя по типу окислительного присоединения. В суммарном виде такие реакции выражаются, например, следующими уравнениями:

$$[(H)_2WCp_2] \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} \xrightarrow{C_6H_6} H_2 + [HWCp_2(C_6H_5)] \\ \xrightarrow{MeOH} H_2 + [HWCp_2(OMe)] \end{cases}$$

Кроме растворителя важную роль в осуществлении реакции восстановительного элиминирования играют внутрисферные лиганды. Лиганды, стабилизирующие комплексы в низких степенях окисления, способствуют протеканию и реакции восстановительного элиминирования. К их числу относятся, например, оксид углерода, фосфины и алкены. Так, показано, что для обратимого процесса восстановительного элиминирования и окислительного присоединения

$$[(H)_2Ir(CO)_2L]^+ \rightleftharpoons [Ir(CO)_2L_2]^+ + H_2$$

склонность к восстановительному элиминированию уменьшается при изменении L в следующем ряду: $PPh_3 > PMePh_2 > PEtPh_2 > PEt_2Ph > PEt_3 > P(C_6H_{11})_3$.

При карбонилировании димерного мостикового комплекса $[(H)_2Pt_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}Dppm)_2]^+$ происходит выделение водорода и образование $[HPt_2CO(\mu\text{-}Dppm)_2]^+$. Реакция интересна тем, что представляет собой восстановительное элиминирование H_2 из двухъядерного комплекса с уменьшением формальной степени окисления платины от +2 до +1. В присутствии третичных фосфинов $L = PPh_3$, $PPh_2(n\text{-}MeC_6H_4)$, $PPh_2(o\text{-}MeC_6H_4)$, $P(p\text{-}ClC_6H_4)_3$ из того же комплекса $[(H)_2Pt(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}Dppm)_2]^+$ образуется промежуточный $[(H)_2Pt_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}Dppm)_2L]^+$, далее из него выделяется водород. Скорость процесса определяется элиминированием H_2, которому предшествует разрыв гидридного мостика в промежуточном соединении.

Процессу восстановительного элиминирования должен способствовать высокий окислительный потенциал комплекса и большая энергия связи молекулы, образующейся из отщепившихся лигандов. Так, установлено, что при восстановительном элиминировании

$$[(H)_2Ir(PPh_3)_3Cl] \longrightarrow H_2 + [Ir(PPh_3)_3Cl]$$

выделяется 63—84 кДж/моль энергии. Если допустить, что энергии сольватации исходного и конечного продуктов близки по величине, то 63—84 кДж — это разность между выделяющейся энергией при образовании молекулы H_2 и энергией, затраченной на разрыв двух связей Ir—H.

Помимо протонных кислот, приводящих к устранению из комплексов гидридных лигандов, для этой цели используется BF_3. В данном случае проявляются акцепторные свойства трифторида бора по отношению к гидридному иону. Гидридные лиганды устраняются также из комплексов путем окисления ионами серебра и карбениевыми ионами.

Реакции, связанные с выделением соединений типа HR. Этот тип реакций наряду с расщеплением связи металл—водород включает и расщепление связей металла с другими атомами. В общем виде процесс можно представить следующей схемой:

$$HMRL_n \longrightarrow HR + ML_n.$$

Реакциям этого типа часто предшествует окислительное присоединение. Однако последующее восстановительное элиминирование может включать разрыв иных связей, чем те, которые образовались в результате окислительного присоединения. Данные реакции позволили получить большое число различных соединений HR.

Установлено, что в зависимости от условий реакции комплекс *цис*-$[HRh(COMe)(PMe_3)_3Cl]$, полученный окислительным присоединением ацетальдегида к $[Rh(PMe_3)_3Cl]$, дает различные продукты восстановительного элиминирования. Это отражено на следующей схеме:

$$\textit{цис}\text{-}[HRh(COMe)(PMe_3)_3Cl] \begin{cases} \xrightarrow[60\,°C]{C_6H_6} [Rh(CO)(PMe_3)_2Cl] + CH_4 + PMe_3 \\ \xrightarrow[AgPF_6,\ 25\,°C]{(CH_3)_2CO} [RhCO(PMe_3)_2Cl] + [RhCO(PMe_3)_4]PF_6 + AgCl + CH_4 \\ \xrightarrow[90\,°C]{\text{вакуум}} [Rh(PMe_3)_3Cl] + MeCHO \end{cases}$$

Изучено равновесие

$$[IrCOL_2Y] + HX \rightleftharpoons [HIrX(CO)L_2Y].$$

Для одной и той же кислоты HX константа равновесия увеличилась при изменении Y в ряду: $Cl^- > Br^- > I^-$, а для L: $PMe_3 > PMe_2Ph > PMePh_2 > PPh_3$.

Галогенпроизводные углеводородов могут обмениваться атомами с гидридными комплексами. Например, при взаимодействии гидридных комплексов с тетрахлоридом углерода образуется хлороформ. По-видимому, эта реакция имеет широкое распространение. Так, показано, что моногидридные комплексы $[HMCp_3]$, где M = Zr, Hf, при комнатной температуре в среде толуола превращают CCl_4 в $CHCl_3$, а $CHCl_3$ в CH_2Cl_2 с выходом 60—90%.

Гидрирование углеводородов. Во многих лабораториях различных стран весьма интенсивно исследуются процессы каталитического гидрирования и изомеризации олефинов с применением гидридных комплексных соединений. Приведем отдельные примеры гидрирования ненасыщенных молекул с использованием гидридных комплексов.

Установлено, что в атмосфере C_2H_2 при 25 °C комплекс $[HPt_2(\mu\text{-}H)_2(PEt_3)_4](HCOO)$ медленно, в течение 2 сут превращается в $[Pt(PEt_3)_2(C_2H_4)]$ с выделением H_2 и CO_2. В этой реакции гидрируется ацетилен, а Pt(II) восстанавливается до Pt(0).

Комплекс $[(H)_5Ru(PPh_3)_2]^-$ гидрирует 1-гексен и этилен в соответствии со следующими стехиометрическими уравнениями:

$$[(H)_5Ru(PPh_3)_2]^- \begin{cases} \xrightarrow{C_6H_{12}} [(H)_3Ru(PPh_3)_2]^- + C_6H_{14} \\ \xrightarrow{5C_2H_4} [Ru(PPh_3)(PPh_2C_6H_4)(C_2H_4)_2]^- + 3C_2H_6 \end{cases}$$

Взаимодействием 1,2-дифенил-3,3-диметилциклопропена с $[HMn(CO)_5]$ в гексане при 55 °C и 0,1 МПа CO получены продукт гидрирования 1,2-дифенил-3,3-диметилциклопропан и продукт гидроформилирования 1-формил-1,2-дифенил-3,3-диметилциклопропан.

Исследование кинетики гидрирования α-метилстирола гидридными комплексами $[HMCp(CO)_3]$, где M = Mo, W, показало, что реакция имеет первый порядок по комплексу и первый

порядок по алкену. Реакция протекает по радикальному механизму, при этом лимитирующей стадией является перенос гидридного атома от $[HMCp(CO)_3]$ к алкену с образованием $PhCHMe_2$.

Наблюдали частичное гидрирование C_2Ph_2 до *транс*-$C_2H_2Ph_2$ посредством комплексов $[HZrCp_2Cl]$ или дигидридных комплексов $[(H)_2M($*трет*-$BuC_5H_4)_2]$, где $M=Zr$, Hf.

Фотолиз раствора $[(H)_4TaCp(Me_2PC_2H_4PMe_2)_2]$ в бензоле в присутствии этилена приводит к выделению C_2H_6 и образованию $[(H)_2TaCp(Me_2PC_2H_4PMe_2)C_2H_4]$.

Стирол (10-кратный избыток) взаимодействует с катионным комплексом $[(H)_2Ir(PPh_3)_2L_2]BF_4$, где L — вода или ацетон, в среде галогенуглеводородов с образованием $[(\eta^6\text{-}C_6H_5CH_2CH_3)Ir(PPh_3)_2]^+$. Предложен механизм этой реакции с переносом водорода от иридия к стиролу и промежуточным образованием η^3-бензильного комплекса.

Реакции внедрения в связь металл—водород. Считается, что внедрение в связь металл — водород — одна из основных ступеней в гидрировании ненасыщенных молекул. В литературе опубликовано довольно много обзорных статей, посвященных реакциям, условно называемым внедрением в связь металл—лиганд. Считают, что для реакций внедрения в связь металл—водород важную роль играют два фактора: 1) присутствие каталитических количеств электронных π-акцепторов, например, таких, как $SnCl_2$; 2) наличие в гидридном комплексе лиганда, легко уходящего из внутренней координационной сферы, облегчает протекание реакции внедрения ненасыщенных соединений. Таким лигандом, в частности, является молекула растворителя, которая и замещается внедряющейся молекулой.

Довольно много исследований посвящено внедрению в связь металл—водород ненасыщенных углеводородов. Реакциями внедрения замещенных алкенов $RCH{=}CHR'$, где $R=H$ и $R'=C_5H_4N$; $R=R'=CO_2Me$ или $R=H$ и $R'=CN$, по связи Ru—H комплекса $[HRuCO(PPh_3)_3Cl]$ в ТГФ при комнатной температуре получены соединения

$$[Ru(CHR'CH_2R)CO(PPh_3)_2Cl]; \quad [Ru(CHMeCN)CO(PPh_3)_2Cl]_2,$$

где $R=H$, $R'=C_5H_4N$; $R=R'=CO_2Me$.

Взаимодействие эквимолярных количеств $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ и алкинов $RCCR'$ (R и $R'=Ph$ или Me) в ацетоне приводит к образованию мостиковых винильных тримерных комплексов $[Fe_3(CO)_{10}RCCHR')]^-$. В реакции $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ с $HC{\equiv}CH$ образуется смесь виннлиденового $[Fe_2(CO)_7(CHCH_2)]^-$ и этилидинового комплекса $[Fe_3(CO)_{10}CMe]^-$.

Методом ИК-спектроскопии при 15 °C в гептане изучена кинетика взаимодействия 1-гептена и 1-октена ($RCH{=}CH_2$) с комплексом $[HCo(CO)_4]$, приводящего к образованию тетракарбонилацилкобальта:

$$RCH=CH_2 + [HCo(CO)_4] + CO \longrightarrow [(RC_2H_4CO)Co(CO)_4].$$

При термическом или фотохимическом взаимодействии гидридного комплекса $[HWCp(CO)_3]$ с гексафтор-2-бутином ($CF_3C{\equiv}CCF_3$) в присутствии MeSSMe получено два продукта внедрения алкина в связь W—H: η^1-винильный комплекс $[CpW(CO)_3C(CF_3){=}CHCF_3]$ и η^3-акрилоильный комплекс $[CpW(CO)_2C(O)CCF_3{=}CHCF_3]$.

Методом ИК-спектроскопии изучено фотохимическое взаимодействие гидридных комплексов $[HMCp(CO)_3]$, где $M=Mo$, W, с C_2H_4 в матрице (C_2H_4+5% CH_4) при температуре 12 K. Показано, что при высокой степени разбавления гидрида в C_2H_4 из 16-электронных частиц $[HMCp(CO)_2]$ образуются 18-электронные *цис*- и *транс*-изомеры этиленовых π-комплексов $[HMCp(CO)_2C_2H_4]$, а при дальнейшем фотолизе — 16-электронные продукты внедрения координированного C_2H_4 по связи M—H, т. е. σ-алкильные комплексы $[MCp(CO)_2C_2H_5]$.

Реакции внедрения диоксида углерода по связи переходный металл—водород с образованием формиатных комплексов или металлкарбоновых кислот подробно описано в обзоре [7]. В работе [8] показано, что комплекс $[N(PPh_3)_2][HW(CO)_4PPh_3]$ реагирует с CO_2 при атмосферном давлении в ТГФ, давая продукты внедрения CO_2 по связи W—H:

$$\left[H\text{—}W(OC)_2(CO)_2(PPh)\right]^- \xrightarrow{^{13}CO_2} \left[H\text{—}^{13}C(=O)\text{—}O\text{—}W(OC)_2(CO)_2(PPh_3)\right]^-.$$

При нагревании или облучении ближним УФ-светом в тетрагидрофуране или бензоле протекает реакция

$$\textit{фац}\text{-}[HRe(Bipy)(CO)_3] \xrightarrow{CO_2} \textit{фац}\text{-}[(HCOO)ReBipy(CO)_3].$$

Склонностью к реакциям внедрения в связь металл—водород обладает и аналог диоксида углерода сероуглерод. Так, *цис*-$[HRe(CO)_3Dppm]$, *цис*-$[HRe(CO)_3Dppe]$ и аналогичные комплексы марганца в реакции с CS_2 дают продукты внедрения сероуглерода в связь металл—водород с образованием дитиоформиатных комплексов, содержащих фрагмент $M\text{—}S\text{—}C({=}S)\text{—}H$.

Почти одновременно две различные группы исследователей сообщили об осуществлении внедрения CS_2 в связь Re—H в одном и том же комплексе [9, 10]. Реакция описывается уравнением:

$$[HRe(CO)_2(PPh_3)_3] \xrightarrow{CS_2} [(HCS_2)Re(CO)_2(PPh_3)_2] + PPh_3.$$

Сероуглерод внедряется в связь Pt—H в комплексах типа *транс*-$[HPt(PR_3)_2X]$, где $X=Cl^-$, Br^-, I^-, CN^-; $R=Ph$, Et, с образованием $[(HCS_2)Pt(PR_3)_2X]$. Кинетические исследования

реакции образования тиоформиатного комплекса в соответствии со схемой:

$$\textit{транс}\text{-}[(H)_2Pt(PPh_3)_2] \xrightarrow{CS_2} \textit{транс}\text{-}[HPt(S_2CH)(PPh_3)_2]$$

показали, что она включает стадию образования пятикоординационного лабильного интермедиата, который быстро превращается в *транс*-$[HPt(S_2CH)(PPh_3)_2]$. В этом соединении группа —S_2CH связана с платиной, как монодентатный тиоформиатный анион. Установлено, что внедрение молекул CS_2 и COS в связь Pd—H комплекса $[HPd(PMe_3)_3]BF_4$ приводит к образованию соответственно $[\{HC(S)SPMe_3\}Pd(PMe_3)_2]BF_4$ и его аналога $[\{HC(O)SPMe_3\}Pd(PMe_3)_2]BF_4$. В данном случае в реакцию вовлекается не только гидридный лиганд, но и фосфин.

На основании данных ИК-спектроскопии предполагается, что гидридный атом в комплексах родия и иридия мигрирует к координированному диоксиду серы в соответствии со схемой:

$$CO(PPh_3)_2M\begin{smallmatrix}H\\ \\ S(=O)=O\end{smallmatrix} \rightleftharpoons CO(PPh_3)_2M{-}S(H)(=O){=}O.$$

Реакция внедрения в связь металл—водород характерна для изоцианидов. Так, осуществлена реакция, описываемая схемой:

$$[(H)_2Ru(PPh_3)_4] \xrightarrow[-PPh_3]{CNR} [(H)_2Ru(PPh_3)_3CNR] \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-PPh_3,\ -H_2]{CH_3COOH} [HRu(CH_3COO)(PPh_3)_2CNR] \xrightarrow{CO}$$

$$\longrightarrow [Ru(CH_3COO)CO(PPh_3)_2(CH{=}NR)].$$

Установлено, что первым продуктом реакции между $[(H)_2Os_3(CO)_{10}]$ и фенилизоцианидом является комплекс $[(H)_2Os_3(CO)_{10}(CNC_6H_5)]$. При кипячении в бутиловом эфире он теряет молекулу оксида углерода и переходит в новый комплекс состава $[(H)Os_3(CO)_9(CHNC_6H_5)]$. Изучение реакции внедрения изоцианидов в связь Pt—H в комплексах $[HPtL_2CNR]X$, где $L = PEt_3$, PMe_2Ph, показало, что скорость реакции растет с уменьшением полярности растворителя. Реакция может быть описана следующей схемой:

$$\left[H{-}\overset{L}{\underset{L}{Pt}}{-}CNR\right]^+ + CNR \longrightarrow \left[H{-}\overset{L}{\underset{L}{Pt}}\begin{smallmatrix}\cdot CNR\\ \cdot CNR\end{smallmatrix}\right]^+ \longrightarrow \left[RNC{-}\overset{L}{\underset{L}{Pt}}{-}C\begin{smallmatrix}H\\ {=}NR\end{smallmatrix}\right]^+.$$

Аналогичному превращению подвергается $[HPt(PEt_3)_2CN]$:

$$[HPt(PEt_3)_2CN] + CNR \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(CHNR)CN].$$

Весьма распространена реакция гидридных комплексов с оксидом углерода, в результате которой образуется формильный лиганд. Так, взаимодействием октаэтилпорфирингидрида родия [HRhL] с оксидом углерода в бензоле получен комплекс [RhL(CHO)], устойчивый в растворе в присутствии CO и в твердом состоянии. Формильный комплекс также образуется при взаимодействии оксида углерода с гидридным комплексом $[HTaCl_2L]_2$, где $L = \eta^5\text{-}C_5Me_4Et$. Его состав соответствует формуле $[HTa_2Cl_4L_2(CHO)]$.

При взаимодействии $[HFeCp(CO)_2]$ с трехкратным молярным избытком $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в ROH (R = Me, Et, Pr) образуются эфиры муравьиной кислоты HCOOR. При взаимодействии $[HMoCp(CO)_3]$ с $Ce(NO_3)_3NH_2$ в MeOH образуется метиловый эфир HCOOMe. Предполагается, что при окислении обоих гидридных комплексов медью(II) и церием(IV) образуются катионы $[HMCp(CO)_n]^+$. Взаимодействие гидридного лиганда и CO в них облегчено. В присутствии ROH образуется промежуточное соединение $[CpFeCO(CHO)ROH]^+$, из которого затем образуется эфир HCOOR.

К реакциям внедрения в связь можно отнести взаимодействие метилцианата с гидридным кластером $[(H)_2Os_3(CO)_{10}]$. В результате реакции получается $[HOs_3\{C(OH){=}NMe\}(CO)_{10}]$.

Реакции внедрения в связь с участием гидридных комплексов чрезвычайно распространены. В настоящей главе приведены лишь отдельные примеры.

В заключение следует еще раз отметить, что гидридные комплексы переходных металлов играют важную роль во многих гомогеннокаталитических реакциях, особенно с участием олефинов и оксида углерода. Для выяснения механизмов этих реакций особенно важное значение имеет синтез сравнительно устойчивых гидридных соединений и изучение их превращений. Часто эти соединения рассматриваются как модельные для постулирования реакционноспособных и каталитически активных промежуточных соединений.

Глава 4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОЛЕФИНОВЫХ И АЛЛИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ В π-КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ

Олефиновые (алкеновые) π-комплексы металлов более 20 лет интенсивно изучаются во многих лабораториях различных стран. Интерес к ним проявляется как с теоретической, так и с прикладной точек зрения. Хорошо известно, что из олефинов в промышленном масштабе получают многие важные соединения. Так, каталитический процесс гидроформилирования олефинов приводит к образованию альдегидов (как правило, их смеси). Окисление этилена в водных растворах в присутствии со-

единений Pd(II) и Cu(II) позволяет получать ацетальдегид. По химической сущности к реакции окисления этилена до ацетальдегида близок процесс получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты. Каталитической полимеризацией этилена и пропилена в мягких условиях получают очень важные материалы — полиэтилен и полипропилен. Считают, что все эти и другие процессы превращения открытых олефинов и циклоолефинов протекают через промежуточное образование π-координационных соединений.

π-Комплексы переходных металлов, как правило, неустойчивы и трудно поддаются изучению. Например, π-комплексы ртути(II) препаративно не получены, хотя известно, что растворы ее солей довольно хорошо поглощают этилен. Дело в том, что промежуточно образующиеся π-комплексы быстро превращаются в σ-органомеркураты.

Наиболее устойчивыми являются π-комплексы платины(II) и палладия(II). В меньшей степени это относится к другим платиновым металлам. Поэтому к олефиновым комплексам Pt(II) и Pd(II) привлечено огромное внимание исследователей. Часто эти соединения рассматривают как удобные модели для изучения теоретических аспектов π-комплексов вообще. Полученные на комплексах Pt(II) и Pd(II) закономерности переносят на соединения других металлов.

Не удивительно, что впервые синтезированными и изученными были π-комплексы платины, а именно $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]\cdot H_2O$ и $[Pt_2(C_2H_4)_2Cl_4]$. Первое из них называют солью Цейзе в честь ученого, получившего это соединение. Более 20 лет соединения, полученные В. Цейзе, привлекали внимание ведущих химиков того времени: Й. Я. Берцелиуса, Ю. Либиха, Ж. Б. Дюма, И. Х. Поггендорфа и др. На данных соединениях они проверяли теории строения химических соединений. Затем наступило длительное затишье. Лишь в 30-х годах нашего столетия соль Цейзе стала вновь объектом разносторонних исследований. Этот интерес был вызван исследованиями И. И. Черняева и А. Д. Гельман. Они изучали направление реакций замещения хлоридных ионов на амины в соли Цейзе и их замещение на этилен в соли $K[PtNH_3Cl_3]$. В результате было сделано сенсационное заключение о высоком трансвлиянии координированного этилена. Весьма примечательно, что уже в 1945 г. Гельман высказала предположение, что ненасыщенные молекулы C_2H_4, CO и другие в комплексах платины выступают одновременно как доноры и акцепторы электронов. В результате этого между ионом металла и этиленом образуется двойная ковалентная связь.

4.1. ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА ОЛЕФИНОВ

С точки зрения теории молекулярных орбиталей, две атомные *p*-орбитали атомов углерода образуют связывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали (рис. 1).

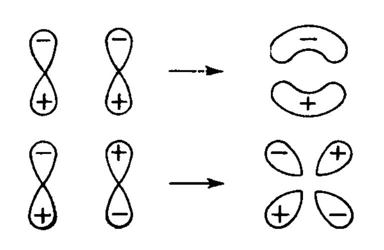


Рис. 1. Линейные комбинации *p*-орбиталей.

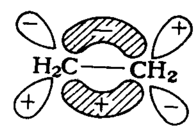


Рис. 2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали в молекуле этилена.

Молекулу этилена можно изобразить, как на рис. 2.

На p_π-орбиталях атомов углерода в молекуле этилена имеется по одному электрону. На молекулярных орбиталях оба они занимают связывающую молекулярную орбиталь. Поскольку π-электроны в меньшей степени участвуют в связывании двух ядер углерода, чем σ-электроны, они удерживаются ядрами углерода менее прочно. Кроме того, электронные облака π-связывающей молекулярной орбитали весьма доступны для взаимодействия с электрофильными реагентами. Поэтому для олефинов весьма характерны реакции электрофильного присоединения по двойной связи, например, галогенов, галогенводородов и др. Существует широко распространенное мнение, что взаимодействие с галогенводородами протекает в две стадии: на первой происходит присоединение протона — типичного электрофильного реагента, на второй к образующемуся иону карбения присоединяется галогенидный ион.

В 1951 г. М. Д. Дьюар развил концепцию, согласно которой связь металла с олефином осуществляется одновременно за счет связывающей в разрыхляющей орбиталей. Например, в комплексе иона Ag(I) с этиленом заполненная p_π-орбиталь этилена перекрывается с вакантной 5*s*-орбиталью серебра. Одновременно вакантные разрыхляющие орбитали этилена перекрываются с заполненными 4*d*-орбиталями (рис. 3, *а*).

Дж. Чатт и Л. А. Данкансон использовали идею Гельман и Дьюара для объяснения связи Pt(II) с этиленом в соли Цейзе. Они считали, что σ-связь металл—этилен образуется при перекрывании заполненной электронами π-связывающей орби-

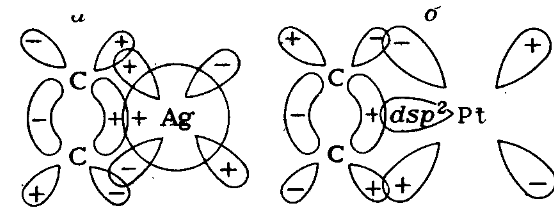


Рис. 3. Схема перекрывания орбиталей этилена и ионов Ag^+ (*а*) и Pt^{2+} (*б*).

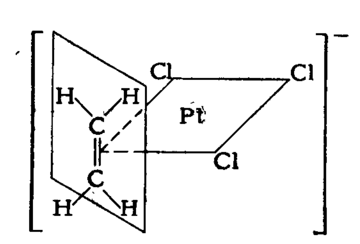


Рис. 4. Пространственное изображение структуры комплексного иона $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$.



тали этилена с вакантной dsp^2-гибридной орбиталью платины. Обратная π-связь образуется за счет перекрывания заполненной гибридной $5d6p$-орбитали металла с разрыхляющей π-орбиталью этилена (рис. 3, *б*). В этом случае расположение атомов в ионе $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ будет таким, как показано на рис. 4.

Рентгеноструктурные исследования полностью подтвердили данный вывод. Молекула этилена действительно оказалась расположенной перпендикулярно плоскости комплекса. Это наиболее распространенный тип координации олефинов, а также диолефинов в комплексах Pt(II) и Pd(II).

Для комплексов Pt(0), Pd(0) и Ni(0) известны отдельные случаи расположения олефинов почти в плоскости комплекса (лишь с небольшим отклонением). В 1983 г. К. Мики с сотрудниками изучили структуру π-аллильного комплекса платины(II) $[(\eta^3\text{-}CH_2CMeCH_2)Pt(PPh_3)(CH_2{=}CHPh)]PF_6$. Оказалось, что олефиновая связь молекулы стирола располагается лишь с отклонением в 10° от плоскости комплекса. Считают, что это первый случай неперпендикулярного расположения олефина в комплексах Pt(II).

Бисолефиновые комплексы Pt(II) и Pd(II) малоустойчивы и существуют лишь при низких температурах. Однако циклические диолефиновые лиганды образуют довольно прочные комплексы. Обе двойные связи этих лигандов стремятся занять положение, перпендикулярное плоскости комплекса.

Большой интерес представляют π-аллильные комплексы переходных металлов. В частности, они играют важную роль в стереоспецифической полимеризации диенов. В отличие от олефинов, аллильный лиганд $CH_2{=}CH{-}CH_2^-$ несет отрицательный заряд. В комплексе он образует симметричную систему, занимающую два координационных места. Примером может служить димерный комплекс палладия(II):

```
   CH2       Cl       CH2
HC(    )Pd      Pd(    )CH
   CH2       Cl       CH2
```

При координации олефинов или аллильных лигандов к положительно заряженному иону металла должна снижаться их склонность к электрофильному присоединению. Это происходит

вследствие смещения электронной плотности с π-связывающих орбиталей на пустую орбиталь иона металла. Образование обратной π-дативной связи, как правило, не компенсирует это смещение электронной плотности. В результате атом углерода двойной связи становится заряженным более положительно. На практике это выражается в проявлении способности координированных олефинов и аллильных лигандов к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Уместно отметить, что нуклеофильной атаке координированных лигандов должен способствовать положительный заряд комплексного иона. На практике вариации заряда осуществляются введением во внутреннюю сферу нейтральных лигандов взамен отрицательно заряженных (анионов).

Для 18 электронных комплексов металлов сформулированы правила нуклеофильного присоединения к ненасыщенным углеводородным лигандам различного типа. Одно из них гласит, что в одном и том же комплексе нуклеофильное присоединение к открытым полиенам протекает предпочтительнее, чем к замкнутым.

Причины активации координированных олефинов к взаимодействию с нуклеофильными реагентами изучались Р. Хоффманом и О. Эйнштейном. На основании квантово-химических расчетов они пришли к заключению что активация возможна, но при условии асимметричной координации олефинов. При смещении иона металла к одному из атомов олефиновой связи нуклеофильная атака облегчается, так как обеспечиваются лучшие условия перекрывания низшей свободной молекулярной орбитали, локализованной преимущественно на олефиновой связи с высшей занятой орбиталью нуклеофила.

Таким образом, координация олефинов к иону металла должна приводить к весьма существенному изменению их реакционной способности.

4.2. ПРЕВРАЩЕНИЕ π-ОЛЕФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ В σ-АЛКИЛЬНЫЕ

Стадия превращения π-олефинового комплекса в σ-металлорганическое соединение включается в механизм многих реакций, например, гидроформилирования и полимеризации олефинов. Считают, что димеризация этилена в присутствии комплексов родия протекает через такую стадию. Дальнейший этап димеризации и полимеризации олефинов — их внедрение в связь металл — алкил с последующим переносом β-атома водорода:

$$M{-}R + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle M{-}R}{H_2C{=}CH_2} \longrightarrow M{-}CH_2{-}CH_2R \longrightarrow M{-}H + CH_2{=}CHR$$

Стадия π—σ-превращения олефинов весьма вероятна в некоторых реакциях гидрирования ненасыщенных соединений, а также реакциях окисления олефинов солями палладия(II).

5—830

Превращение π-связанного олефинового лиганда в σ-алкильный требует участия нуклеофильного реагента, который может находиться во внутренней сфере того же комплекса или атаковать координированный олефин извне.

Вероятно, М. Л. Гриин и П. Л. Нэди выполнили одну из первых работ, в которой экспериментально показано, что координированный этилен в результате нуклеофильной атаки гидридного иона превращается в σ-этильный комплекс. Это установлено на примере взаимодействия $[CpFe(CO)_2(CH_2{=}CH_2)]$ с боргидридом натрия

$$\left[(OC)_2(Cp)Fe(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)\right] \overset{H^-}{\rightleftarrows} \left[(OC)_2(Cp)Fe{-}CH_2{-}CH_3\right]^-.$$

Эта реакция может быть проведена в обратном направлении. При взаимодействии σ-алкильного комплекса с акцептором гидридного иона вновь образуется π-олефиновое соединение.

Широко распространенный процесс π—σ-превращения координированных олефинов — их взаимодействие с гидридным лигандом того же самого комплекса. В этом случае перегруппировка протекает внутримолекулярно, например:

$$[Pt(H)C_2H_4(PMePh_2)_2]Cl \longrightarrow [PtC_2H_5(PMePh_2)_2Cl].$$

Этилен-гидридный комплекс $[(C_6H_6)RuH(C_2H_4)PMe_3]PF_6$ получается в результате окислительного присоединения протона от NH_4PF_6 к $[(C_6H_6)Ru(C_2H_4)PMe_3]$. В растворе устанавливается равновесие

$$[(C_6H_6)RuH(C_2H_4)PMe_3]^+ \rightleftarrows [(C_6H_6)RuC_2H_5(PMe_3)]^+,$$

его смещению вправо способствует добавление PMe_3. Фосфин занимает освободившееся координационное место в комплексе и препятствует обратной σ—π-перегруппировке. Последняя связана с превращением этильного лиганда в два: гидридный ион и этилен, и для такой перегруппировки нужно свободное координационное место.

Примеры взаимодействия олефиновой связи с внешнесферным донором гидридного иона были получены А. Д. Чарльзом, П. Диверзи и др. Они установили, что комплексы железа, содержащие лиганды, связанные как через олефиновую, так и π-аллильную группировку, способны взаимодействовать по двойной связи в соответствии со схемой:

$$\left[R\text{-C}_8\text{H}_{?}\,Fe(CO)_3\right]^+ \xrightarrow{NaBH_4} \left[H,R\text{-}\ldots Fe(CO)_3\right],$$

где R=MeCO, PhCO.



Как уже было отмечено, для превращения σ-алкильных комплексов в π-олефиновые необходимо удаление гидридного иона. Удобным акцептором их является трифенилкарбений. Такие реакции часто проводят в дихлорметане или в нитрометане. Примером может служить следующая:

$$[CpRhC_2H_5(PMe_3)_2]PF_6 + [CPh_3]PF_6 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [CpRh(C_2H_4)(PMe_3)_2](PF_6)_2 + CHPh_3.$$

Благодаря π—σ-перегруппировке гидридные комплексы часто являются эффективными катализаторами изомеризации олефинов с перемещением двойной связи. Механизм процесса в общем виде можно выразить следующим образом:

$$\underset{M-H}{RCH_2{-}CH{=}CHR'} \longrightarrow RCH_2{-}\underset{M}{CH}{-}CH_2R' \longrightarrow \underset{M-H}{RCH{=}CH{-}CH_2R'}.$$

Олефиновые комплексы иногда подвергаются и другой перегруппировке, интермедиатом в которой являются гидридоаллильные комплексы:

$$\underset{M^{n+}}{RCH_2{-}CH{=}CHR'} \longrightarrow \underset{H-M^{(n+2)+}}{RCH{\cdots}CH{\cdots}CHR} \longrightarrow \underset{M^{n+}}{RCH{=}CH{-}CH_2R'}$$

Образование гидридоаллильного комплекса связано с увеличением степени окисления центрального атома на два и увеличением координационного числа также на два. Таким образом, она возможна для тех ионов металлов, которые склонны к реакциям окислительного присоединения. Поэтому вероятность ее осуществления определяется теми же факторами, что и потенциальная возможность реакций окислительного присоединения.

Образование π-аллильного комплекса Pt(II) из π-олефинового было установлено Я. В. Фитчем с сотрудниками. Они показали, что это превращение было результатом гидролиза аллилтриметилсилана, координированного двойной связью. Реакция может быть выражена уравнением:

$$2K\left[\begin{matrix} CH_2SiMe_3 \\ CH \\ CH_2{\cdot}PtCl_3 \end{matrix}\right] \xrightarrow{H_2O} (CH_2{=}CH{-}CH_2PtCl)_2 + 2HCl + 2KCl + (Me_3Si)_2O.$$

При проведении ее в водном растворе в незначительных количествах образуется пропиленовый комплекс типа соли Косса $K[Pt(CH_2{=}CHCH_3)Cl_3]$, в ацетоне, содержащем следы воды, и в присутствии HCl этот комплекс является основным продуктом реакции.

Для комплексов с аллильным лигандом весьма характерен равновесный переход, в котором аллильный лиганд перестраи-

вается, например, в соответствии со схемой:

$$\mathrm{Cl(ДМСО)Pd}\cdots(\mathrm{CH_2{-}CH{-}CH_2}) \rightleftarrows \mathrm{Cl(ДМСО)Pd{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}$$

Поскольку в продукте перегруппировки палладий связан с лигандом посредством σ- и π-связей, то, в отличие от исходной, в этой форме все три атома углерода различны.

Весьма примечательный результат получен Рудлером с сотрудниками. Они установили, что при взаимодействии гексакарбонила $W(CO)_6$ с 4-пентен-1-иллитием получается комплекс $(CO)_5WC(OMe)(CH_2)_3CH{=}CH_2$. При его нагревании в углеводородном лиганде происходит перемещение двойной связи с замыканием цикла и образованием $(CO)_5WC(OMe)CH_2CH{=}CHCH_3$. Причиной перемещения двойной связи, по-видимому, является несколько большая устойчивость хелатного цикла, образуемого изомеризованным лигандом по сравнению с исходным.

4.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОРОДНЫМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Каталитическое окисление в водном растворе этилена до ацетальдегида явилось одной из причин интенсивного исследования реакций олефинов с нуклеофильными реагентами. Считают, что нуклеофильная атака гидроксильного иона на координированный олефин является ключевой стадией в механизме его окисления. В результате образуется гидроксилалкильный комплекс

$$\left[\mathrm{Cl_2Pd(OH)}{-}\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \|\\ \mathrm{CH_2}\end{matrix}\right]^- \longrightarrow [\mathrm{Cl_2Pd{-}CH_2CH_2OH}]^-.$$

Эту стадию реакции часто называют оксипалладированием алкена. Далее происходит распад σ-комплекса в соответствии с уравнением:

$$\left[\overset{2+}{\mathrm{Cl_2Pd}}{-}\mathrm{CH_2}{-}\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{CH}}{-}\mathrm{O}{-}\mathrm{H}\right]^- \longrightarrow \mathrm{Pd^0 + CH_3CHO + H^+ + 2Cl^-}.$$

Указания на такой механизм получены из кинетических данных.

Продукт взаимодействия гидроксильного иона с олефиновым комплексом Pd(II) выделен и охарактеризован Д. А. Вайтом. Он показал, что в водном растворе, содержащем циклоокта-1,5-диен, $K_2[PdCl_4]$, Na_2CO_3 и бромидные ионы, получается комплекс

OH

PdBr/2

Первым препаративным исследованием взаимодействия олефиновых комплексов с нуклеофильными реагентами, вероятно, была работа Чатта, Валларино и Венанзи [1]. Они установили, что диолефиновые (циклоокта-1,5-диен, дициклопентадиен, дипентен, гекса-1,5-диен) комплексы Pt(II) в присутствии безводного карбоната натрия взаимодействуют со спиртом с образованием алкоксипроизводных. Для цикло-1,5-диенового комплекса схематично эту реакцию можно записать так:

$$2\,[(\text{диен})\mathrm{PtCl_2}] \xrightarrow{2\,\mathrm{OR^-}} [(\mathrm{RO}\text{-циклоалкенил})\mathrm{Pt}(\mu\text{-}\mathrm{Cl})_2\mathrm{Pt}(\text{циклоалкенил-OR})] + 2\,\mathrm{Cl^-}.$$

В данной реакции одна из двойных связей диолефина раскрывается, а другая остается незатронутой. Особенно легко реакция протекает в случае дициклопентадиена. Установлено, что при кипячении образующихся комплексов с концентрированной соляной кислотой происходит устранение из лиганда алкоксигруппы и регенерация двойной связи.

Аналогичные результаты те же авторы получили на подобных комплексах Pd(II). По сравнению с платиновыми, палладиевые комплексы реагировали с большей скоростью, но получающиеся соединения менее стабильны.

Объективности ради следует отметить, что платиновый и палладиевый комплексы с метоксипроизводным дициклопентадиена были синтезированы К. А. Хоффманом и Я. В. Нарбуттом еще в 1908 г. Это было осуществлено взаимодействием дициклопентадиена с $Na_2[PtCl_4]$ и $Na_2[PdCl_4]$ в метаноле. Однако до работ Чатта с сотрудниками не было прямых доказательств того, что превращение олефина идет внутрисферно.

Работа [1] вызвала огромный интерес исследователей к реакционной способности координированных олефинов по отношению к нуклеофильным реагентам. Уже в 60-х годах были многократно повторены и усовершенствованы методики синтеза метоксипроизводных циклических диенов, координированных во внутренней сфере комплексов палладия. Различными методами было определено местоположение метоксигруппы в координированном лиганде.

Бутадиен и его метильные производные реагируют в метаноле с $Na_2[PdCl_4]$ с образованием стабильных мостиковых

π-аллильных комплексов типа

$$[(\text{MeOCH}_2\text{CH}\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}_2)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{CH}_2\cdots\text{CH}\cdots\text{CHCH}_2\text{OMe})]$$

Весьма вероятно, что нуклеофильное присоединение метоксигруппы происходит к координированному диолефину. Такого же типа реакции осуществлены с циклическими 1,3-диенами: циклопента-1,3-, циклогекса-1,3-, циклогепта-1,3- и циклоокта-1,3-диеном. В результате реакций получаются аналогичные мостиковые комплексы с метоксипроизводными этих циклических диенов π-аллильного типа. Метоксигруппа находится в положении 2 или 4.

Установлено, что тиофенолятный ион ведет себя в этих реакциях аналогично метоксигруппе. Однако в данном случае кроме присоединения по двойной связи происходит замещение тиофенолятными анионами внутрисферных хлоридных лигандов.

N,N-Диметилаллиламин $(CH_3)_2NCH_2CH{=}CH_2$ в метаноле реагирует с $Li_2[PdCl_4]$ по уравнению:

$$2CH_2{=}CHCH_2N(CH_3)_2 + 2Li_2[PdCl_4] + 2CH_3OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left(\text{CH}_3\text{OCH(CH}_2\text{)CH}_2\text{N(CH}_3)_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\right)_2 + 4LiCl + 2HCl.$$

Выход комплекса 97%. Аналогичным образом взаимодействует $CH_2{=}C(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$ с C_2H_5OH и $HOCH_2CH_2OH$. Продукты реакции изучены методами ПМР и масс-спектрометрии.

Олефинфосфиновые лиганды 3-бутенилдифенилфосфин $(CH_2{=}CHCH_2CH_2PPh_2)$ и 4-пентенилдифенилфосфин $(CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2PPh_2)$ образуют хелатные комплексы платины типа $[PtLCl_2]$, которые взаимодействуют с метоксиионами. Присоединение происходит к β-углеродному атому лигандов с образованием соединений $[CH_2CH(OMe)(CH_2)_nPPh_2PtCl_2]$, где $n=2$, 3.

Большинство исследований проведено с комплексами, содержащими циклические диолефины. Это связано с тем, что диолефиновые комплексы стабильнее моноолефиновых. Однако синтезирован ряд моноолефиновых комплексов катионного типа: $[CpPdPR_3(\text{олефин})]X$, где R=Ph, Et, *н*-Bu; $X=ClO_4^-$, BF_4^-.

Считают, что циклопентадиенил повышает стабильность как олефиновых комплексов, так и образующихся из них алкильных соединений палладия(II). В результате взаимодействия этиленового комплекса данного типа с алкоксианионами $R'O^-$ получено соединение $[CpPdPR_3(CH_2CH_2OR')]$, которое подвергается термолизу с β-элиминированием атома водорода и образованием $CH_2{=}CHOR$.

Получено большое число олефиновых комплексов типа $[Cp(CO)_2Fe(CH_2{=}CRR')]^+$ и показано, что в метаноле в присутствии карбоната натрия при температурах ниже комнатных происходит быстрое присоединение метоксиионов с образованием соответствующих алкильных соединений. Аналогично ведут себя в ацетонитрильном растворе тиоспирты. Они присоединяются медленнее, чем метанол, но дают более стабильные продукты реакции.

В 1960 г. И. И. Моисеевым, М. Н. Варгафтиком и Я. К. Сыркиным было установлено, что окисление этилена ацетатом палладия в ледяной уксусной кислоте приводит к образованию винилацетата:

$$C_2H_4 + Pd(OCOCH_3)_2 \longrightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3 + Pd + CH_3COOH.$$

Эти результаты были вскоре воспроизведены с той лишь разницей, что реакцию проводили в метилгептене и в присутствии Na_2HPO_4 [2]. Механизм образования винилацетата был изучен детально. Моисеев считает, что основная стадия процесса — внутрисферное взаимодействие ацетатного иона и этилена с образованием σ-палладийорганического соединения:

$$\text{AcO—Pd(OCOCH}_3)(\text{AcOH})(CH_2{=}CH_2) \longrightarrow \text{AcO—Pd(AcOH)(CH}_2\text{CH}_2\text{OC(CH}_3){=}\text{O}\to) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{AcO—Pd(AcOH)—H} + CH_2{=}CHOCOCH_3.$$

Распад σ-комплекса с β-элиминированием атома водорода приводит к образованию винилацетата и гидридного комплекса палладия. Гидридный лиганд восстанавливает Pd(II) до Pd(0). Вывод об образовании σ-органического соединения был сделан на основании кинетических данных. Характер промежуточно образующихся палладийорганических соединений был подтвержден и другими учеными. Так, было изучено взаимодействие циклоолефиновых карбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II) с карбоновыми кислотами. В качестве циклических олефинов взяты циклоокта-1,5-диен, норборнадиен, циклооктатетраен, дициклопентадиен, тетрафенилциклобутадиен. В результате взаимодействия были получены мостиковые димерные соединения, например, для норборнадиенового комплекса:

Синтезированы σ-органические комплексы при взаимодействии карбоксилатов серебра AgO_2CR с комплексами типа $[M(Diene)Cl_2]$, где M=Pd, Pt; R=Me, CH_2Cl, CH_2F, Ph, содержащими циклические диолефины — норборнадиен и дициклопентадиен. Получены также димерные мостиковые комплексы, в которых одна двойная связь подверглась нуклеофильному присоединению карбоксилатного иона. Их строение изучено методом ПМР.

Установлено, что олефинфосфиновый комплекс с лигандом $[CH_2{=}CH(CH_2)_2PPh_2PtCl_2]$ взаимодействует с ацетатным ионом с образованием σ-металлорганического соединения $[CH_2CH(OAc)CH_2CH_2PPh_2PtOAc]_2$. Присоединение ацетатного иона, как и метоксидного, происходит к β-атому углерода.

4.4. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ С—С

При атаке карбанионом двойной связи координированного олефина происходит ее «раскрытие» и образуется новая связь С—С. В качестве карбанионов используют депротонированные формы эфиров малоновой кислоты, алкилацетоацетата, ацетилацетона. Так, палладиевый комплекс с циклоокта-1,5-диеном $[Pd(Diene)Cl_2]$ и аналогичный платиновый комплекс в эфире обрабатывали избытком этилмалоната или этилацетоацетата в присутствии Na_2CO_3. Реакция протекала гетерогенно. При комнатной температуре осадок комплекса превращался в соединение, в котором произошло присоединение по одной из двойных связей, образовалась связь Pd—C и новая связь С—С. Реакция схематично выражается уравнением:

$$2\,[Pd(C_8H_{12})Cl_2] \xrightarrow[Na_2CO_3]{CH_2(X)COOEt} [(XCH(COOEt)C_8H_{12})Pd(\mu\text{-}Cl)_2Pd(C_8H_{12}CH(X)COOEt)] + 2NaCl + CO_2.$$

Здесь X=COOEt, COMe.

Х. Такахаши и Дж. Тзуи изучили превращение тетрафенилциклобутадиенового комплекса Pd(II) и установили, что он взаимодействует с метилмалонатным ионом в гетерогенных условиях в этиловом эфире в присутствии безводного карбоната натрия. Однако эти авторы считают, что обе двойные связи в циклическом диене сохраняются, а рвется одинарная связь с образованием связи Pd—C и новой связи С—С, включающей углерод малонатного иона.

Осуществлено алкилирование большого числа простых моноолефинов посредством малонатных карбанионов, а также бутилацетоацетатным и фенилацетонатным анионами в присутствии комплексов Pd(II). Для стабилизации карбанионов процесс проводят в присутствии триэтиламина.

Изучена реакция метиллития со стиролом в присутствии солей Pd(II). Установлено, что при взаимодействии образуется β-метилстирол, но его выход сильно зависит от вида выбранной соли палладия: при использовании хлорида выход 3%, ацетата — 75%, а ацетилацетоната — 90%. Считают, что вначале происходит алкилирование палладия, а затем *цис*-внедрение олефина в связь металл—углерод с последующим β-элиминированием гидрида по схеме:

$$PhCH{=}CH_2\cdot Pd \xrightarrow{CH_3Li} PhCH{=}CH_2\cdot Pd{-}CH_3 \longrightarrow H{-}C(Ph)(Pd){-}C(CH_3)(H){-}H \longrightarrow Pd(0) + H^+ + PhCH{=}CHCH_3.$$

Комплексы палладия(II) и платины(II) типа $[M(Diene)X_2]$, где Diene — циклоокта-1,5-диен, норборнадиен, дициклопентадиен, взаимодействуют с β-дикетонатами таллия(I) с образованием соединений двух типов:

Изучено присоединение ацетилацетонатного аниона, взятого в виде соли таллия(I), а также этилацетоацетата к комплек-

сам палладия(II) и платины(II) типа $[M(Diene)Cl_2]$. В результате получены:

Присоединение к 5,6-двойной связи дициклопентадиена происходит без перегруппировки его скелета. Нуклеофил присоединяется в экзо-положение, а металл в эндо-(координация по 2,3-двойной связи сохраняется).

В аналогичных условиях действие диэтилмалоната приводит к образованию мостиковых соединений

Норборнадиеновые комплексы Pd(II) и Pt(II) взаимодействуют с ацетилацетоном и этилацетоацетатом также с образованием аналогичных соединений.

Этилен в палладиевом комплексе $[CpPd(PPh_3)C_2H_4]$ взаимодействует с диметилмалонатным анионом $CH(COMe)_2^-$ с образованием $[CpPd(PPh_3)_2\{CH_2CH_2CH(COMe)_2\}]$. Это соединение подвергается термолизу с элиминированием водорода от β-углеродного атома в алкильном лиганде с образованием $CH_2{=}CH{-}CH(COMe)_2$.

Для синтеза соединений со связью С—С все шире используют π-аллильные комплексы палладия(II). Как уже было отмечено, π-аллильная группа имеет отрицательный заряд, как и атакующий анион. При образовании связи С—С нейтральная

молекула получается в том случае, если Pd(II) восстанавливается до Pd(0). В виде металла он легко отделяется от продукта реакции.

Вероятно, первой работой в этом направлении была [3]. В ней установлено, что π-аллилпалладийхлорид реагирует с диэтилмалонатным или этилацетоацетатным ионом

$$[(\pi\text{-}C_3H_5)PdCl]_2 + 2\bar{C}HX{-}CO_2Et \longrightarrow 2CH_2{=}CHCH_2CHXCO_2Et + 2Pd + 2Cl^-,$$

где X=CO_2Et, COMe.

При этом также получается $(CH_2{=}CHCH_2)_2CX{-}CO_2Et$. Реакцию проводили при комнатной температуре в смеси этанола и ДМСО в присутствии безводного карбоната натрия.

Проведено алкилирование малонатным анионом метил-1-октена, 4-метил-3-гептена и 2-пропил-1-пентена. Вначале были получены π-аллильные комплексы Pd(II), которые затем подвергли действию малонатных ионов. Установлено, что реакция идет только в присутствии трифенилфосфина. Изученные реакции можно выразить, например, уравнением

$$\textit{н}\text{-}C_6H_{13}{-}C(CH_2)_2{-}Pd(Cl)(PPh_3) \xrightarrow{NaCH(CO_2Et)_2} (EtO_2C)_2CH{-}CH_2{-}C(=CH_2){-}C_6H_{13}\text{-}\textit{н} + Pd + PPh_3 + NaCl$$

Аналогичным образом, через промежуточное образование π-аллильных соединений Pd(II) осуществлено алкилирование ненасыщенных карбонильных соединений посредством алкилмалонатного аниона. В данных исследованиях также установлено, что реакции идут в присутствии фосфинов или диметилсульфоксида.

Геранилацетон (как *цис*-, так и *транс*-изомер) взаимодействует с $PdCl_2$ в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия с образованием трех изомерных π-аллильных комплексов. При их использовании удается осуществить селективное метилирование субстрата. Важной стадией этой реакции является нуклеофильная атака π-аллильной группы метилсульфонацетатом в присутствии гидрида натрия NaH. На примере двух изомеров эту реакцию можно выразить следующими уравнениями:

$$CH_3SO_2\bar{C}HCO_2CH_3 \longrightarrow$$

(PdCl/2)

$$\longrightarrow \ldots + Pd + Cl^-;$$

(PdCl/2)

$$+ CH_3SO_2\bar{C}HCO_2CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \ldots + Pd + Cl^-.$$

Данные превращения проводят в присутствии PPh_3. Вероятно, π-аллильный комплекс включает координированный трифенилфосфин. Далее посредством LiI в присутствии NaCN осуществляют декарбометоксилирование, а затем восстановительное десульфирование, для проведения которого требуется защита карбонильной группы. В результате геранилацетон оказывается прометилированным.

Большой цикл исследований по алкилированию производных π-аллильных лигандов в комплексах Pd(II) выполнен Б. М. Тростом с сотрудниками. Первые работы были выполнены с использованием μ-хлоробис(1-этил-2-пропил-π-аллил)дипалладия. Его обработка малонатом натрия в тетрагидрофуране не привела к реакции даже при длительном кипячении. Однако при добавлении 4 моль PPh_3 на 1 моль димерного комплекса происходит эффектное алкилирование даже при комнатной температуре. В результате реакции получаются три изомерных соединения:

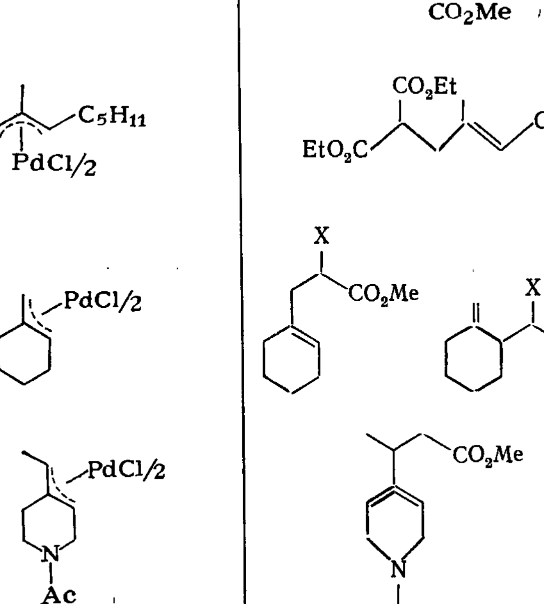
$$\text{PdCl/2} \xrightarrow[PPh_3,\ \text{ТГФ}]{NaCH(CO_2R)_2} \ldots + \ldots + \ldots + Pd + NaCl,$$

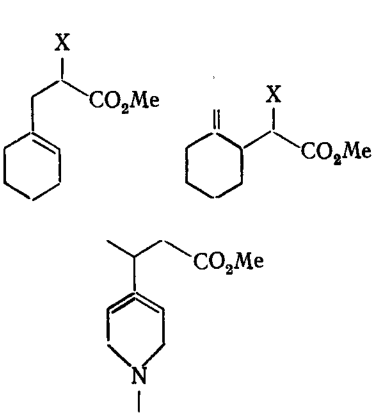
где R=Me, Et.

Таблица 1

Алкилирование π-аллильных комплексов Pd(II) посредством $Na(CH_3SO_2\bar{C}HCO_2CH_3)$

Исходный комплекс	Продукт реакции
PdCl/2	SO_2Me, CO_2M
PdCl/2	SO_2Me, CO_2Me
PdCl/2	SO_2Me, CO_2Me
C_5H_{11}, PdCl/2	CO_2Et, EtO_2C, C_5H_{11}
PdCl/2	X, CO_2Me; X, CO_2Me
PdCl/2, N, Ac	CO_2Me, N, Ac





X = CO_2Me, SO_2Me

Более селективно происходит алкилирование этого комплекса посредством натриевой соли метанметилсульфонилацетата $Na(CH_3SO_2\bar{C}HCO_2CH_3)$. В присутствии PPh_3 в тетрагидрофуране главным образом получается

SO_2CH_3, CO_2CH_3

При использовании π-аллильных комплексов палладия осуществлен ряд других реакций. Исходные комплексы и продукты реакции сведены в табл. 1.

В заключение этого раздела укажем, что источником карбанионов для реакций с координированными олефинами могут служить металлорганические соединения ртути.

4.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АМИНАМИ

Нуклеофильная атака аминами на олефиновую молекулу впервые осуществлена Е. В. Стерном и М. Л. Спектором в 1961 г. Ими было показано, что взаимодействие пропилена с бутиламином или ацетамидом в присутствии $PdCl_2$ и $Pd_3(PO_4)_2$ приводит к образованию стабильных комплексов. Их разрушение дает бутилпропиламин и *N*-изопропилацетамид. Тем же путем, а именно разложением комплекса, полученного из $[Pd_2(C_2H_4)_2Cl_4]$ и ацетамида, был выделен *N*-этилацетамид. Лишь через шесть лет после этого были препаративно получены и исследованы продукты внутрисферного взаимодействия координированных олефинов с аминами. Так, было установлено, что комплексы Pt(II) и Pd(II) типа $[M(Diene)Cl_2]$ с циклическими диенами (Diene — циклоокта-1,5-диен, норборнадиен, 4-винилциклогексен, гекса-1,5-диен) при взаимодействии с первичными аминами образуют соединения типа

RH_2N^+, $\bar{M}$, Cl, Cl

При избытке аминов или в присутствии других оснований происходит отщепление протона от четвертичного атома азота и комплекс превращается в димерное мостиковое соединение

RHN, M, Cl, Cl, M, NHR

Вслед за Стерном и Спектором было показано, что вторичные амины легко взаимодействуют с комплексами, содержащими циклические диеновые лиганды.

Несколько позже было установлено, что простые моноолефиновые лиганды ведут себя аналогичным образом по отношению к пиридину. Так, методом ПМР показано, что при —50 °С имеет место следующая реакция:

$$(CH_2{=}CH_2)PtCl_2Py + C_5D_5N \rightleftarrows C_5D_5\overset{+}{N}{-}CH_2CH_2{-}\overset{-}{Pt}Cl_2{-}Py.$$

При температуре от —20 до —30 °С этот новый комплекс исчезает, а далее исчезает и обратимо образующийся π-комплекс. Последнее связано с замещением этилена во внутренней сфере комплекса на пиридин. В хлороформе пиридиний-этанидный комплекс существует при —15 °С. Пожалуй, в разной устойчивости и заключается основное различие между диолефиновыми и моноолефиновыми комплексами.

Изучена относительная стабильность *цис*- и *транс*-изомерных соединений $[\overset{+}{P}yCH_2\overset{-}{C}H_2{-}PtPyCl_2]$. Установлено, что более стабилен *цис*-изомер. Это согласуется с правилом изомеризации [4, 5].

Изучено также взаимодействие с аминами изомерных комплексов *транс*- и *цис*-$[Pt(C_2H_4)ACl_2]$, где А — амины. Установлено, что в случае аминов, обладающих относительно сильными основными свойствами и небольшими стерическими затруднениями, реакция с *транс*-изомером протекает в соответствии с уравнением

$$[(CH_2{=}CH_2)PtCl_2A] + A \longrightarrow [\overset{+}{A}CH_2\overset{-}{C}H_2{-}PtCl_2{-}A].$$

Для *цис*-изомера кроме превращения этилена в этанидный лиганд происходит замещение *транс*-расположенного (к этанидному лиганду) хлоридного иона на амин

$$[(CH_2{=}CH_2)PtCl(A){-}Cl] + 2A \rightleftarrows [\overset{+}{A}CH_2\overset{-}{C}H_2{-}PtCl(A){-}A]^+ + Cl^-,$$

где А — 3,5-диметилпиридин и метилфениламинометан.

Важно, что образующиеся соединения исследованы не только в растворе, но и выделены в твердую фазу. При изучении взаимодействия *цис*-$[Pt(C_2H_4)PyCl_2]$ с пиридином и метилпиридином спектрофотометрически и методом ПМР выявлена обратимость данных процессов.

Осуществлена атака первичными аминами координированных моноолефиновых лигандов с последующей π—σ-перегруппировкой. В качестве исходных были взяты олефинфосфиновые комплексы Pt(II) и проведены реакции

$$\left[\begin{matrix} CHR & Cl & \\ \| & —Pt— & Cl \\ CH_2 & PR_3 & \end{matrix}\right] \xrightarrow{NHR''_2} \left[R''_2\overset{+}{N}HCHR'\overline{C}H_2—\underset{PR_3}{\overset{Cl}{Pt}}—Cl\right],$$

где R=*н*-Bu, Ph; R′=H, Me, Et; R″=Me, Et, Bu.

Аналогичные реакции с вторичными аминами и аммиаком проведены на платиновых и палладиевых комплексах типа [M(олефин)LCl_2], где L=амины, фосфины, фосфиты, диметилсульфоксид.

Присоединение аммиака к этилену в комплексе рутения $[CpRu(CO)_2(C_2H_4)]PF_6$ происходит в среде жидкого аммиака, а в твердом комплексе *транс*-$[PtNH_3(C_2H_4)Cl_2]$ — при взаимодействии с газообразным аммиаком. В последнем случае на аммиак замещаются внутрисферные хлоридные лиганды по уравнению

$$транс\text{-}[PtNH_3(C_2H_4)Cl_2] + 3NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_3(\overline{C}_2H_4\overset{+}{N}H_3)]Cl_2.$$

Обратимость реакций аминирования координированных олефинов отмечалась в ряде работ. Легче всего это устанавливается для производных моноолефиновых комплексов, которые часто существуют лишь при низкой температуре, а при ее повышении распадаются на исходные. Ионы водорода, связывающие амины, должны способствовать смещению равновесия в сторону образования олефиновых комплексов. Действительно, установлено, что при обработке разбавленной хлорной кислотой в метаноле аммониоэтанидного комплекса происходит его превращение в π-комплекс в соответствии с уравнением

$$[Pt(Tmen)(CH_2CH_2NHEt_2)Cl]^+ + H^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Pt(Tmen)(\eta^2\text{-}C_2H_4)Cl]^+ + Et_2NH^+.$$

При аминировании алкилпроизводных этилена исследователи обращали внимание на место присоединения аминогруппы. Эти реакции иногда протекают в соответствии с правилом Марковникова, а иногда идут по «анти-Марковникову». Считают, что присоединение в соответствии с правилом Марковникова обусловливается электронным фактором (общепринятое положение). Реакции, направление которых не согласуется с правилом, связывают со стерическими препятствиями, обусловленными большими размерами аминов.

Изучено взаимодействие алифатических аминов с 1,1-диметилалленом и его производными в комплексах платины(II) *цис*-[PtL(Dma)Cl_2], где L=PPh_3, $AsPh_3$, $H_2NC_6H_4$-*n*-Me, Me_2SO.

Внутрисферный диметилаллен претерпевает превращение в соответствии с уравнением:

$$Cl—\underset{Cl}{\overset{L}{Pt}}—\overset{\overset{Me_2C}{\|}}{C}(=CH_2) + NRR'R'' \longrightarrow Cl—\underset{Cl}{\overset{L}{Pt}}—\overset{\overset{Me_2C}{\|}}{C^-}—CH_2\overset{+}{N}RR'R''$$

Интересно, что при обработке соляной кислотой эти комплексы разрушаются без обратного превращения органического лиганда в аллен, а с образованием соли

$$[RR'R''\overset{+}{N}CH_2CH{=}CMe_2]Cl.$$

Если один из радикалов атакующего амина NRR′R″ является водородом, то аминированный диметилаллен способен отщеплять и замыкать четырехчленный цикл:

$$Me_2C{=}C(—CH_2—N^+H RR')—\underset{Cl}{Pt}(L)—Cl \xrightarrow{-HCl}$$

$$\longrightarrow Me_2C{=}C\langle CH_2—N(R)(R'')—Pt(L)(Cl)\rangle \cdot$$

Для нуклеофильной атаки на координированный этилен в качестве амина было также использовано основание Манниха $PhCOCH_2CH_2NMe_2$. При его взаимодействии с комплексом *цис*-$[Pt(C_2H_4)PR_3Cl_2]$ (где R=Ph, *н*-Bu) при —40 °C происходит образование комплекса

$$PhCOCH_2CH_2\overset{+}{N}(Me)_2—CH_2\overline{C}H_2—\underset{PR_3}{\overset{Cl}{Pt}}—Cl.$$

При избытке основания Манниха он подвергается превращению с образованием металлорганического соединения с 4-членным циклом

$$Me—\overset{Me}{N}—\overset{Cl}{Pt}—PR_3, \quad N—CH_2—CH_2—Pt \text{ (цикл)}.$$

Считают, что другой продукт реакции — фенилаллилкетон. В этом случае уравнение реакции можно записать в следующем виде:

$$[PhCOCH_2CH_2N(Me)_2CH_2CH_2Pt(PR_3)Cl_2] \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [PtCH_2CH_2N(Me)_2(PR_3)Cl] + PhCOCH=CH_2 + HCl.$$

В связи с изложенным в этом разделе материалом совершенно естественно воспринимаются факты промотирования соединениями палладия(II) реакций аминирования олефинов. После восстановления полученных этим путем продуктов с высоким выходом выделены соответствующие амины. Реакции изучали в каталитическом режиме, беря в качестве исходных не олефиновые комплексы, а более доступные соединения, т. е. соли палладия или его нитрильные комплексы.

Аминирование π-аллильного лиганда в комплексе Pd(II), вероятно, впервые было осуществлено Б. Экермаком и К. Цеттербергом, хотя на такую возможность указывали факты каталитического влияния комплексов переходных металлов на реакции аминирования 1,3-диенов. Этими учеными установлено, что реакция диметиламина с кротиловым комплексом

$PdCl/2$

протекает при комнатной температуре. Для высокого выхода продукта необходимо присутствие в системе лиганда, обладающего большой способностью к вхождению во внутреннюю сферу комплекса. В результате аминирования получается главным образом *транс*-изомер NMe_2.

При аминировании бутадиена во внутренней сфере комплекса Pd(II) происходит образование π-аллильного комплекса в соответствии со схемой:

$$\overset{Pd^{2+}}{CH_2{=}}CH{-}CH{=}CH_2 + NHR_2 \xrightarrow[-H^+]{} [R_2N{-}CH_2{-}\overset{Pd^{2+}}{CH}{-}CH{=}CH_2]$$
$$\downarrow$$
$$R_2N{-}CH_2{-}CH\overset{Pd^{2+}}{\cdots}CH_2 \quad (CH)$$

Данный π-аллильный комплекс должен обладать способностью к реакции со вторым молем амина с образованием диамина. Исследован процесс диаминирования диолефинов. Установлено, что 1,3-диены, действительно, могут превращаться в 1,4-диамины. Например, в результате взаимодействия координированного монодентатно бутадиена в комплексе палладия(II) с диметиламином в тетрагидрофуране при —40 °C получается π-аллильный комплекс

$$CH_2{-}NMe_2$$
$$HC\langle CH, CH_2 \rangle{-}Pd\langle Cl, NHMe_2 \rangle,$$

который образуется в результате отщепления протона от первоначально образующегося продукта присоединения амина. При дальнейшем действии диметиламина комплекс остается без изменения. Однако при введении в систему PPh_3 или $AgBF_4$ происходит образование $Me_2NCH_2CH=CHCH_2NMe_2$ и выделение металлического палладия. Считают, что PPh_3 замещает в π-комплексе хлоридный ион с образованием соединения катионного типа, в котором облегчена нуклеофильная атака π-аллильного лиганда. Функция $AgBF_4$ сводится также к удалению из комплекса хлоридного иона (в виде AgCl). Его место во внутренней сфере комплекса занимает молекула растворителя, в результате π-аллильный комплекс также становится катионным.

Осуществлено весьма интересное превращение этиленового комплекса Pd(II). Было установлено, что при действии бутиламина на димерный комплекс $[Pd_2(C_2H_4)_2Cl_4]$ в автоклаве при давлении этилена 10^{-5}—$5 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре 25—150 °C происходит образование основания Шиффа в соответствии с уравнением

$$^1/_2\,[Pd_2(C_2H_4)_2Cl_4] + \textit{н}\text{-}BuNH_2 \longrightarrow CH_3CH=NBu + Pd + 2HCl.$$

Образующийся во внутренней сфере комплекса аммониоэтанидный лиганд подвергается окислительному дегидрированию. Роль окислителя играет Pd(II).

Описано несколько реакций, в которых органические фосфины по отношению к координированному этилену ведут себя аналогично аминам. Так, при взаимодействии комплекса $[CpRh(PMe_3)_2C_2H_4](BF_4)_2$ с нуклеофильными реагентами NEt_3, PMe_3 и P-*изо*-Pr_3 происходит их присоединение к этилену в соответствии с уравнением

$$[CpRh(PMe_3)_2C_2H_4](BF_4)_2 + Nu \longrightarrow [CpRh(PMe_3)_2CH_2CH_2Nu](BF_4)_2.$$

Взаимодействие этого же комплекса с триметилфосфитом несколько сложнее. В результате реакции получается смесь двух продуктов

$$[CpRh(PMe_3)_2CH_2CH_2P(OMe)_3](BF_4)_2 \text{ и}$$
$$[CpRh(PMe_3)_2CH_2CH_2P(O)(OMe)_2]BF_4.$$

Во втором из них от образующегося первоначально металлорганического лиганда отщеплен карбкатион CH_3^+. Этому про-

цессу способствуют иодидные ионы. Установлено, что количественно протекает реакция

$$[CpRh(PMe_3)_2CH_2CH_2P(OMe)_3](BF_4)_2 + NaI \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [CpRh(PMe_3)_2CH_2CH_2P(O)(OMe)_2]BF_4 + NaBF_4 + MeI.$$

Трифенилфосфин присоединяется аналогично аминам к комплексу железа $[CpFe(CO)_2(C_2H_4)]^+$. В результате получается довольно устойчивое соединение $[CpFe(CO)_2(\bar{C}H_2CH_2\overset{+}{P}Ph_3)]^+$. Аналогичный пропиленовый комплекс дает малоустойчивый продукт присоединения трифенилфосфина. Триэтилфосфин присоединяется к комплексу $[CpFe(CO)_2(C_2H_4)]^+$, при этом с количественным выходом образуется илидсодержащее соединение $[CpFe(CO)_2\bar{C}H_2CH_2\overset{+}{P}(OEt)_3]^+$, которое под действием LiCl превращается в фосфонатный комплекс

$$[CpFe(CO)_2CH_2CH_2P(O)(OEt)_2].$$

Методом остановленной струи изучена кинетика реакции

$$[CpFe(CO)_2C_2H_4]^+ + PR_3 \longrightarrow [CpFe(CO)_2\bar{C}H_2CH_2\overset{+}{P}R_3]^+,$$

определены ее кинетические и активационные параметры.

В заключение этого раздела уместно отметить исследования по присоединению фосфинов к двойной связи лиганда, которая не участвует в связи с ионом металла. Например, протекает реакция в соответствии с уравнением

$$(OC)_4W(PPh_2CH=CH_2)_2 + PPh_2H \longrightarrow (OC)_4W(Ph_2P-CH(CH_2PPh_2)-CH_2-CH_2-PPh_2)$$

В результате получается трис-*трет*-фосфиновый лиганд, который может замыкать шести- или пятичленный хелатный цикл.

Информацию о других комплексах металлов, образованных из этиленовых углеводородов в результате атаки фосфинами, можно найти в обзорной статье [6], посвященной координационной химии илидов.

4.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГАЛОГЕНИДАМИ И ПСЕВДОГАЛОГЕНИДАМИ

Предположение о возможности внутримолекулярной перегруппировки типа

$$CH_2{=}CH_2\cdots Pd(Cl) \longrightarrow CHCl{=}CH_2\cdots Pd(H)$$

было сделано в работах [7, 8]. Позднее, в работе [9] установлено, что взаимодействием этилена при 0,3 МПа и 100 °С с $PdCl_2$ или $[Pd(NCPh)_2Cl_2]$ удается получить винилхлорид

с выходом 80%. Считают, что реакция включает внутримолекулярную перегруппировку такого типа с образованием гидридного комплекса $[HPd(CH_2{=}CHCl)Cl]$, который распадается на $CH_2{=}CHCl$, HCl и металлический палладий. Используя хлоранил в качестве окислителя, удается сделать реакцию каталитической:

$$Pd(0) + 2HCl + C_6Cl_4O_2 \xrightarrow{-PdCl_2} C_6Cl_4(OH)_2 \xrightarrow{Cl_2} C_6Cl_4O_2 + 2HCl.$$

Показано, что при взаимодействии хлорида палладия с 5-винил-2-норборненом происходит образование комплекса, в котором произошло присоединение хлоридного иона по двойной связи. Реакция описывается уравнением

$$\text{5-винил-2-норборнен} + PdCl_2 \longrightarrow \text{(Cl-норборнил-винил)}PdCl/2$$

Получены данные, указывающие на присоединение иодидного иона к этилену в комплексе Rh(III). Спектры ПМР свидетельствуют, что в метаноле протекает реакция

$$[CpRh(PMe_3)_2C_2H_4]^{2+} + I^- \longrightarrow [CpRh(PMe_3)_2CH_2CH_2I]^+.$$

Образующийся комплекс неустойчив и с выделением этилена легко превращается в $[CpRh(PMe_3)_2I]^+$.

При взаимодействии $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ с хлором в водном растворе происходит окисление Pt(II) и превращение этилена в соответствии с уравнением

$$[Pt(C_2H_4)Cl_3]^- + Cl_2 + Cl^- \longrightarrow [Pt(CH_2CH_2Cl)Cl_5]^{2-}.$$

Образующийся комплекс устойчив в растворе соляной кислоты и выделяется в твердую фазу в виде цезиевой соли $Cs_2[Pt(CH_2CH_2Cl)Cl_5]$ при добавлении ионов Cs^+.

Осуществлено введение цианидной группы в моноолефиновые молекулы. Реакцию проводили в присутствии $Pd(CN)_2$ в довольно жестких условиях: давление олефина 0,55 МПа, температура 150 °С, время 5 ч:

$$CH_2=CHR \xrightarrow{Pd(CN)_2} CH_2=CR-CN,$$

где R=H, Me.

Реакция протекает лишь в электрон-донорных растворителях: нитрилах, диметилформамиде, диметилсульфоксиде.

Установлено, что действие цианидного иона на комплекс $[Pt(Tmen)(C_2H_4)Cl]^+$ приводит к замещению этилена и выделению $[Pt(Tmen)(CN)Cl]$. Однако не исключается возможность образования неустойчивого комплекса, в котором в качестве лиганда содержится продукт присоединения цианидного иона к координированному этилену.

Удалось осуществить присоединение цианидного иона к атому углерода этиленовой связи. Показано, что π-олефин-π-аллильные лиганды в комплексе Fe(II) взаимодействуют с цианидными ионами в соответствии с уравнением

[R–C₇-лиганд–$Fe(CO)_3$]$^+$ $\xrightarrow{CN^-}$ [NC–, R–C₇-лиганд–$Fe(CO)_3$],

где R=MeCO, PhCO.

Высказано предположение, что присоединение может происходить и к π-аллильному фрагменту.

Присоединение по олефиновой связи цианидного иона происходит и в комплексах типа

[X–лиганд–$Fe(CO)_3$]$^+$ $\xrightarrow{CN^-}$ [NC–, X–лиганд–$Fe(CO)_3$]

где X=—CH_2—, —CH=CH—, *o*-фенилен.

Цианатный ион в кислой среде взаимодействует по схеме:

$$[\text{Tmen}\,Pt(CH_2{=}CH_2)Cl]^+ + 2NCO^- + H^+ \longrightarrow [\text{Tmen}\,Pt(CH_2CH_2NHC(O))(Cl)(NCO)].$$

Строение продукта реакции, вероятно, выяснено не окончательно. В такой форме записи получается октаэдрический комплекс Pt(II).

Наиболее достоверная информация получена о реакциях $[Pt(Tmen)(C_2H_4)Cl]^+$ с нитритным и азидным ионами:

$$[Pt(Tmen)(C_2H_4)Cl]^+ + 2NO_2^- \longrightarrow [Pt(Tmen)(CH_2CH_2NO_2)NO_2] + Cl^-;$$
$$[Pt(Tmen)(C_2H_4)Cl]^+ + N_3^- \longrightarrow [Pt(Tmen)(CH_2CH_2N_3)Cl].$$

Изучено взаимодействие внутрисферного этилена с роданидным ионом:

$$[CpRh(PMe_3)_2(C_2H_4)](BF_4)_2 + KSCN \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [CpRh(PMe_3)_2(CH_2CH_2SCN)]BF_4 + KBF_4.$$

Получающийся комплекс неустойчив. При нагревании в нитрометане он теряет молекулу этилена и превращается в $[CpRh(PMe_3)_2SCN]BF_4$.

Роданидный ион способен присоединяться к норборнадиену и к дициклопентадиену в комплексах типа $[Pd(Diene)Cl_2]$. Наряду с присоединением роданидных ионов к диолефинам происходит также замещение ими внутрисферных хлоридных ионов.

В заключение следует сказать, что автор почти исключил из рассмотрения работы, связанные с реакциями внедрения олефинов в связь металл—лиганд. Эти реакции часто проходят как внутрисферная перегруппировка и поэтому вполне могли бы рассматриваться с позиции проявления реакционной способности координированных олефинов.

Информации о реакционной способности координированных ацетиленовых лигандов в литературе гораздо меньше. Атака на σ- и π-связанный ацетиленидный лиганд в комплексе

$(OC)_3Fe$—$Fe(CO)_3$ (мостики C≡CPh и PPh_2)

N-, P- и C-нуклеофильными реагентами приводит к превращениям, аналогичным тем, которым подвергаются этиленовые лиганды. Например, при взаимодействии данного димерного комплекса железа с циклогексиламином происходит образование соединений

Ph_2P, $Fe(CO)_3$, $Fe(CO)_3$, $\bar{C}H$—C(Ph)=$\overset{+}{N}H$—C_6H_{11} и Ph_2P, $Fe(CO)_3$, $Fe(CO)_3$, C=$\overset{+}{N}H$—C_6H_{11}, CHPh

Из приведенного в настоящей главе материала очевидна особая роль комплексов Pd(II) в превращении координированных олефиновых и π-аллильных лигандов. Здесь изложены результаты работ, в которых изучены или зафиксированы про-

межуточно образующиеся комплексы. Для желающих ознакомиться более широко с возможностями использования комплексов палладия в органическом синтезе на основе олефиновых соединений сошлемся на статьи обзорного характера [10—15]. Целесообразно указать также на обзор по олефиновым и ацетиленовым комплексам платины и палладия [16], в котором отражена литература, опубликованная до 1969 г.

Глава 5

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Карбонильные комплексы играют исключительно важную роль в промышленном синтезе [1, 2]. Поэтому к ним привлечено внимание исследователей во многих странах мира.

5.1. ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА УГЛЕРОДА [3]

Структура молекулы оксида углерода может быть изображена следующим образом:

$$\overset{+}{O}\equiv\overset{-}{C}:$$

Об этом свидетельствует невысокое значение дипольного момента (0,12D) и особенно его направление. В комплексах молекула CO связана с ионом металла σ-связью за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары атома углерода и пустой орбитали иона металла (рис. 5). Кроме того, образуется π-связь за счет дативного взаимодействия заполненной *d*-орбитали металла с π-разрыхляющей орбиталью оксида углерода (рис. 6).

При образовании π-дативной связи металл—лиганд перенос электронов от металла на разрыхляющую орбиталь оксида углерода делает этот лиганд более электроотрицательным, в результате чего увеличивается σ-донорная способность углерода, т. е. увеличивается прочность связи углерод — металл. С другой стороны, передача электронов от углерода к металлу приводит к уменьшению электронной плотности на лиганде и, следовательно, к увеличению его π-акцепторных свойств.

Большую информацию о строении карбонильных комплексных соединений дает ИК-спектроскопия, так как частота валентного колебания карбонильной группы интенсивна, находится в удобной для наблюдения области и весьма чувствительна к изменениям заселенности ее молекулярных орбиталей.

$$\oplus M \ominus + \circledast C\equiv O: \longrightarrow \oplus M \circledast C\equiv O:$$

Рис. 5. Схема образования σ-связи CO с ионами металлов.

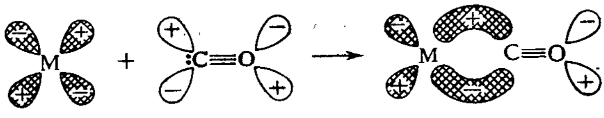


Рис. 6. Схема образования π-связи CO с ионами металлов.

Перенос электронной плотности с металла на разрыхляющие π-орбитали оксида углерода вызывает уменьшение кратности связи, силовой постоянной и частоты колебания связи CO. Частота валентного колебания связи CO свободной молекулы равна 2143 $см^{-1}$. В большинстве карбонильных комплексов переходных металлов она находится в области 2000 $см^{-1}$.

В соединении $H_3B\cdot CO$ между оксидом углерода и BH_3 образуется только донорно-акцепторная σ-связь. Частота валентного колебания CO равна 2164 $см^{-1}$. Таким образом, в результате донорно-акцепторного взаимодействия по σ-типу смещение электронной плотности от атома углерода к акцептору вызывает смещение π-электронной плотности от кислорода к углероду. Это приводит к увеличению кратности связи углерод — кислород и увеличению колебательной частоты ν(CO).

В карбонильных комплексах переходных металлов частота валентного колебания карбонильной группы снижается по сравнению с ν(CO) свободного оксида углерода. Это объясняется переносом электронной плотности с металла на π-разрыхляющие орбитали оксида углерода при образовании π-дативной связи металл — лиганд. Возрастание частоты валентного колебания CO за счет образования связи металл—углерод, по-видимому, с избытком компенсируется эффектом π-дативного связывания.

Изменение частоты валентного колебания карбонильной группы в комплексах переходных металлов зависит от следующих факторов: природы центрального атома и состояния его окисления; присутствия в комплексе других π-акцепторных или π-донорных лигандов; σ-донорных свойств других лигандов внутренней сферы комплекса; геометрического строения и заряда комплексного иона.

Силовую постоянную колебания карбонильного лиганда связывают с величиной относительного положительного заряда на атоме углерода; чем выше силовая постоянная, тем больше положительный заряд. Эту зависимость предлагают использовать для предсказания возможности атаки нуклеофильным реагентом координированного карбонильного лиганда. Считают, что реакции должен подвергаться комплекс, имеющий карбонильный лиганд с высокой силовой постоянной.

Кроме комплексов с терминальными карбонильными группами известны соединения, в которых CO связывают два и даже три атома металла. Например, в комплексе $[Co_2(CO)_8]$ два атома кобальта связаны двумя мостиковыми карбонильными группами. Наряду с этим в молекуле имеется связь кобальт—

кобальт. От атома углерода мостиковой карбонильной группы в каждую связь вносится по одному электрону.

Примерами комплексов, в которых карбонильная группа связывает три атома металла, являются соединения

$$[Ni_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3\,(\mu_3\text{-}CO)];\quad [Pd_3(\mu_3\text{-}CO)\,(\mu\text{-}Dppm)_3]^{2+}.$$

В них атомы углерода каждой карбонильной группы связаны с тремя атомами никеля или палладия. При описании электронного строения комплекса с такой мостиковой группой необходим учет многоцентровой связи в рамках метода молекулярных орбиталей.

Выявлен еще один тип карбонилмостикового комплекса. Оказалось, что молекула CO с одним атомом металла может образовывать связь за счет электронной пары атома углерода, а с другим — за счет π-электронной кратной связи. Примером может служить комплекс $[Mn_2(CO)_5(Dppm)_2]$:

Ф. Коттон в 1966 г. высказал предположение, которое впоследствии было неоднократно подтверждено, что в карбонильных комплексах переходных металлов наблюдается быстрый внутримолекулярный обмен карбонила из мостикового состояния в терминальное и наоборот. Такая подвижность является важным свойством внутрисферного карбонильного лиганда.

5.2. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АРИЛИРОВАНИЯ

Вероятно, впервые путем алкилирования и арилирования внутрисферного оксида углерода ацильные комплексы были получены Э. О. Фишером в 1964 г. Действием литийорганических соединений LiMe и LiPh на $[W(CO)_6]$ им были синтезированы анионные комплексы:

$$[W(CO)_6] \xrightarrow{LiR} [W(CO)_5(COR)]^- + Li^+.$$

В твердую фазу комплексы выделены в виде солей типа $[NMe_4][W(CO)_5(COR)]$. Тремя годами позже в той же лаборатории было осуществлено метилирование внутрисферного карбонильного лиганда в комплексе $[Cr(CO)_6]$ и изучено взаимодействие LiMe и LiPh с циклопентадиенильным комплексом $[CpMn(CO)_3]$. Продуктами последних реакций были соединения типа $Li[CpMn(CO)_2(COR)]$. Кроме того, была изучена

реакция гексакарбонильных соединений хрома, молибдена и вольфрама с данными литийорганическими соединениями. Реакции проводили в присутствии $[NMe_4]Br$. Схематично они описываются следующим уравнением:

$$[M(CO)_6] + LiR + [NMe_4]Br \longrightarrow [NMe_4][M(CO)_5(COR)] + LiBr.$$

Пентакарбонил железа $[Fe(CO)_5]$ при взаимодействии с LiMe и LiPh также превращается в ацильные комплексы анионного типа $[Fe(CO)_4(COR)]^-$. При их окислении тритилхлоридом $ClCPh_3$ получаются соответствующие димерные соединения $[Fe(CO)_3(COR)]_2$.

Осуществлено метилирование карбонильных лигандов в комплексах $[Mn(CO)_5Br]$ и $[Re(CO)_5X]$, где X=Cl, Br, I, посредством LiMe.

Недавно появилось сообщение о взаимодействии LiMe и LiPh с комплексом $[CpMn(CO)_2N_2]$. Одним из продуктов реакции является ацильный комплекс марганца $Li[CpMn(CO)N_2(COR)]$, где R=Me, Ph.

Г. Р. Добсон и Я. Р. Пэксон изучили кинетику метилирования карбонильной группы в комплексах $[W(PR_3)(CO)_5]$, где R — алкил или арил, под действием LiMe. Они пришли к заключению, что механизм реакции соответствует следующей схеме:

В качестве алкилирующего средства использован также реактив Гриньяра. Установлено, что комплексы железа, хрома, молибдена и вольфрама $LM(CO)_x$ (где L=CO, фосфины, фосфиты) реагируют с $PhCH_2MgCl$, образуя ацильные соединения типа

$$LM(CO)_{x-1}C(O^-)CH_2Ph$$

Алкилирование карбонильных лигандов реактивом Гриньяра протекает с гораздо меньшей скоростью, чем литийорганическими соединениями.

Первые опыты по метилированию комплексных соединений марганца были выполнены в 1957 г. Р. Д. Клоссоном с сотрудниками. Они установили, что в результате взаимодействия диметилсульфата (а также метилиодида) с $NaMn(CO)_5$ получается метильное соединение $MeMn(CO)_5$. В настоящее время считают, что вначале образуется ацильный комплекс, который затем подвергается перестройке по схеме

$$Mn(COMe) \rightleftharpoons MeMnCO.$$

Об обратимости такого рода реакций Р. Ф. Хекк и Д. С. Бреслоу писали уже в 1960 г. В настоящее время их обратимость установлена довольно надежно. Механизм внедрения оксида углерода в связь металл — алкил (арил) часто включает стадию миграции алкильной (арильной) группы к координированному оксиду углерода с образованием ацильного лиганда. Таким образом, один из путей алкилирования карбонильного лиганда — миграция алкила к координированному CO.

Установлено, что комплекс

$$(Cp)(Me)Co(\mu\text{-}CO)_2Co(Me)(Cp)$$

при комнатной температуре в тетрагидрофуране или бензоле подвергается превращению с образованием ацетона (выходом примерно 85%) и смеси кластерных соединений $[CpCoCO]_3$ и $(CpCo)_4(CO)_2$. Этот процесс можно рассматривать как миграцию двух метильных групп к одному и тому же карбонильному лиганду.

Ацильный лиганд в комплексах переходных металлов сравнительно мало устойчив. Он декарбонилируется по схеме

$$M-COR \longrightarrow M-R + CO$$

и способен подвергаться электрофильной атаке алкильной группой с образованием карбенового лиганда, например:

$$[M(CO)_5(COR)]^- + CH_3I \longrightarrow [M(CO)_5\{C(OCH_3)R\}] + I^-,$$

где M = Cr, Mo, W.

Установлено, что метилирование ацильного лиганда в комплексе Fe(II) протекает легко и количественно уже при комнатной температуре. Реакция выражается следующей схемой:

$$Cp(OC)(L)Fe-C(=O)R \xrightarrow[CH_2Cl_2]{CH_3OSO_2CF_3} \left[Cp(OC)(L)Fe=C(OCH_3)R\right]^+,$$

где $L = PPh_3$, CO; $R = CH_3$, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$.

Аналогично электрофильному метилированию происходит протонирование внутрисферных ацильных лигандов. Например, в комплексах железа и рутения осуществлен следующий цикл превращений:

$$M-C(=O)Me \xrightarrow{H^+} M^+=C(OH)Me \xrightarrow{CH_2N_2} M=C(OMe)Me \underset{[Me_3O]BF_4}{\overset{-Me}{\rightleftharpoons}} M-C(=O)Me$$

Протонированная ацильная группа может перестраиваться в альдегид и уходить из внутренней сферы комплекса, например, в соответствии с уравнением:

$$[M(CO)_5COR]^- + H^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [M(CO)]_5\{C(OH)R\}] \longrightarrow RCHO + [M(CO)_5].$$

Ацильные комплексы являются важными промежуточными продуктами в промышленно важном процессе получения альдегидов из олефинов (процесс гидроформилирования).

Установлено, что фенилиодид при взаимодействии с тетракарбонилом никеля образует соединение $[(PhCO)Ni(CO)_nI]$. Однако его, вероятно, не следует рассматривать как продукт электрофильной атаки фенильного катиона на карбонильный лиганд. По-видимому, прежде всего происходит окислительное присоединение с последующей миграцией карбонильного лиганда в связь никель — фенил. Реакции такого типа должны быть распространенными.

В литературе описана реакция, в которой происходит алкилирование CO по атому кислорода [4]. Так, при действии LiPh и $[Et_3O]BF_4$ на карбонильный комплекс $[Co_2(CO)_8]$ получается кластер

$$(CO)_3Co[Co(CO)_3]_2C-OEt$$

строение которого установлено на основе рентгеноструктурного анализа. Механизм реакции пока не ясен.

5.3. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ

Каталитическое гидрирование оксида углерода с образованием смеси углеводородов (процесс Фишера — Тропша) имеет важное значение. Этим путем получают искусственное жидкое топливо, заменяющее бензин. Для выяснения механизма процесса Фишера — Тропша выполнено большое число исследований гидрирования карбонильных комплексов переходных металлов [5].

Вероятно, на первой стадии гидрирования внутрисферного карбонильного лиганда образуется формильный анион CHO^-. Так, при взаимодействии $Na[BH_4]$ с $[CpRe(CO)_2NO]BF_4$ конечным продуктом является $[CpRe(CO)(NO)(CH_2OH)]$. Считают, что реакция протекает через промежуточное образование формильного комплекса $[CpRe(CO)(NO)(CHO)]$.

Существование формильного комплекса $Fe(CO)_4(CHO)^-$ экспериментально впервые было установлено Дж. П. Коллманом и С. Р. Винтером в 1973 г., однако он был ими получен не гидрированием, а путем взаимодействия карбонила железа с $H(O)COC(O)CH_3$. Формильные комплексы сравнительно легко получают окислительным присоединением формальдегида к комплексам переходных металлов. Например, при взаимодействии в эквимолярных количествах HCHO и $[Ir(PMe_3)_4]PF_6$ при комнатной температуре получается гидроформильный комплекс $[HIr(CHO)(PMe_3)_4]PF_6$. Гидридоформильные соединения $[HIrCl(CHO)(PMe_3)_3]$ и $[HIrMe(CHO)(PMe_3)_3]$ получают окислительным присоединением формальдегида соответственно к $[IrCl(C_8H_{14})(PMe_3)_3]$ и $[IrMe(PMe_3)_4]$ и с отщеплением C_8H_{14} или PMe_3. Считают, что при взаимодействии комплекса $[Pt(PR_3)_2(C_2H_4)]$, где R=Et, *изо*-Pr, Ph, с HCHO образуется комплекс $[(R_3P)_2\overline{PtCH_2O}]$, который затем разлагается с промежуточным образованием $[HPt(CHO)(PR_3)_2]$.

Гидрирование внутрисферных карбонильных лигандов осуществлено в многочисленных работах на комплексах переходных металлов VI, VII и VIII групп периодической системы. В отдельных статьях сообщается о формильных комплексах циркония и тантала.

В качестве гидрирующих соединений используют H_2, $[BH_4]^-$, $[BH(OR)_3]^-$, $[BHR_3]^-$, где R — алкил, арил и др. Интересная реакция протекает между карбонильным соединением вольфрама $Cp_2W(CO)$ и гидридным соединением циркония Cp_2ZrH_2:

$$Cp_2WCO + Cp_2ZrH_2 \longrightarrow Cp_2W=CHOZr(H)Cp_2.$$

Формильная группа в этом двухъядерном комплексе служит мостиком между вольфрамом и цирконием.

Получен близкий по характеру комплекс с мостиковой формильной группой $Cp_2(R)Nb=CHOZr(H)Cp_2$, где R=H, Me, CH_2Ph, CH_2PhOCH_3, Ph.

Формильные комплексы относительно мало устойчивы. Установлено, что в анионной форме их стабильность зависит от природы катиона. Для комплекса $[Fe(CO)_4(CHO)]^-$ в растворе тетрагидрофурана стабильность уменьшается в ряду катионов: $(Ph_3P)_2N^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Катион $(Ph_3P)_2N^+$ широко используется для выделения в твердую фазу формильных и ацильных комплексов переходных металлов.

Важные стадии в механизме каталитического гидрирования оксида углерода — образование карбонилгидридных комплексов и перенос гидридного иона на координированную молекулу CO. Последняя стадия обратима:

$$(H)_yM(CO)_x \rightleftharpoons (H)_{y-1}M(CO)_{x-1}(CHO).$$

Таким образом, формильные комплексы должны находиться в равновесии с карбонилгидридными. Это является одной из причин относительной нестабильности формильных комплексов.

Считают, что реакции внедрения оксида углерода в связь металл—водород (как и в связь металл—углерод) протекают через стадию промежуточного образования карбонилгидридного комплекса с последующей перегруппировкой в формильное соединение. Например, такая миграция гидридного лиганда к оксиду углерода, находящемуся во внутренней сфере, происходит в комплексе $[CpFe(CO)_2H]$. В спиртовой среде образуется промежуточное соединение $[CpFe(CO)(CHO)(ROH)]$, внутрисферные лиганды CHO^- и ROH взаимодействуют друг с другом с образованием эфира HCOOR.

Изучение формильных комплексов, как правило, не самоцель, а средство для выявления механизма глубокого гидрирования оксида углерода. В ряде работ установлено, что процесс гидрирования включает ряд последовательных стадий:

$$M{-}CO \longrightarrow M{-}CHO \longrightarrow M{-}CH_2OH \longrightarrow M{-}CH_3.$$

Глубина протекания реакции иногда зависит от растворителя. Так, при восстановлении карбонильного лиганда в комплексе $[CpFe(CO)_3]PF_6$ боргидридом натрия выделены и охарактеризованы комплексы, в которых в зависимости от растворителя карбонильная группа превращена в CH_2OH^- (в метиленхлориде) и в CH_3^- (в тетрагидрофуране). В метаноле восстановление этого комплекса цианогидридным соединением $Na[BH_3CN]$ сопровождается последующим образованием эфирной группировки — CH_2OMe.

Установлено, что в метаноле формильный комплекс рения $[CpRe(CO)(NO)(CHO)]$ превращается в соответствующий эфиратный $[CpRe(CO)(NO)(CO_2CH_3)]$ и метоксиметильный $[CpRe(CO)(NO)(CH_2OCH_3)]$. Эфиратный комплекс может гидролизоваться при кислотном катализе с образованием гидроксиметильного $[CpRe(CO)(NO)(CH_2OH)]$.

Промежуточным продуктом гидрирования внутрисферного карбонильного лиганда может быть также формальдегид CH_2O. Считают, что в комплексе он образует трехчленный цикл посредством атома углерода и кислорода. В результате действия на такой цикл электрофильными реагентами (H^+ или Me^+) происходит его раскрытие с образованием оксиметиленовых производных:

$$M\langle{}^{CH_2}_{O} \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H^+} M-CH_2OH \\ \xrightarrow{Me^+} M-CH_2OMe \end{cases}$$

Считают, что формальдегидные комплексы способны превращаться в гидридформильные, например, по схеме:

$$[(R_3P)_2\overline{Pt-CH_2O}] \longrightarrow [(R_3P)_2HPt(CHO)].$$

В заключение этого раздела можно указать на работы по восстановлению карбонильных комплексов щелочными металлами. Так, установлено, что при действии металлического натрия на гексакарбонил хрома в жидком аммиаке в качестве одного из продуктов получается ацетилендиолат. Это направление реакции описывается уравнением

$$2\,[Cr(CO)_6] + 6Na \longrightarrow 2Na_2[Cr(CO)_5] + NaOC{\equiv}CONa.$$

Интересная реакция была выявлена Х. Беренсом и В. Хаагом. Им удалось показать, что молибденовый и вольфрамовый комплексы $Na_2[M(CO)_5]$ взаимодействуют с натрием в жидком аммиаке с образованием оксалата. Вероятно, эта реакция имеет сложный механизм, так как в ней необходимо участие окислителя. Заметим, что разработка экономичного способа получения оксалатов — важная задача современной химии.

У. Ваннагат и Х. Сейфферт осуществили превращение карбонильного лиганда в цианидный действием на карбонильные комплексы бис(триметилсилил)амидом в бензольном растворе при комнатной температуре:

$$[Fe(CO)_5] + NaN(SiMe_3)_2 \longrightarrow Na[Fe(CO)_4CN] + O(SiMe_3)_2.$$

Аналогичному превращению подвергается тетракарбонил никеля $[Ni(CO)_4]$. Недавно такая реакция была осуществлена на нитрозилкарбонильном комплексе $[\eta^3\text{-}C_3H_5Fe(NO)(CO)_2]$. В результате получен продукт $Na[\eta^3\text{-}C_3H_5Fe(NO)(CO)CN]$.

Работы на эту тему систематизированы в обзорной статье [6].

5.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СПИРТАМИ И ВОДОЙ

Вероятно, впервые взаимодействие карбонильных комплексов со щелочными спиртовыми растворами изучено в 1964—1965 гг. Так, было убедительно показано, что в присутствии щелочи карбонильные комплексы марганца и рения типа $[M(CO)_4L_2]^+$ взаимодействуют со спиртами по схеме:

$$[M(CO)_4L_2]^+ + RO^- \underset{HX}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} [M(CO)_3L_2(CO_2R)],$$

где $M=Mn$, Re; $L_2=2PPh_3$, Phen; $R=CH_3$, C_2H_5, C_5H_{11}, CH_2Ph; $X=Cl$, Br.

Протонированный алкоксикарбонильный лиганд неустойчив и поэтому в кислой среде реакция протекает в обратном направлении.

Комплекс $[Ir(CO)_3(PPh_3)_2]ClO_4$ в метаноле в присутствии щелочи превращается в $[Ir(CO)_2(PPh_3)_2(CO_2Me)]$, в кислой среде реакция идет в обратном направлении. Считают, что превращение карбонильного лиганда протекает по следующей схеме:

$$Ir-CO \xrightarrow{MeOH} \left[Ir=C\begin{matrix}\diagup OMe\\ \diagdown OH\end{matrix}\right] \xrightarrow{-H^+} Ir-\overline{C}\begin{matrix}\diagup OMe\\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

Близкий по характеру комплекс $[Ir(CO)_2(SbPh_3)_3]^+$ в этаноле превращается в $[Ir(CO)(SbPh_3)_3(CO_2Et)]$, а аналогичный комплекс $[Rh(CO)_2(SbPh_3)_3]^+$ в метаноле переходит в $[Rh(CO)(SbPh_3)_3(CO_2Me)]$. Карбонилнитрозильное соединение марганца $[CpMn(CO)_2(NO)]PF_6$ при взаимодействии с OMe^- дает $[CpMn(CO)(NO)(CO_2Me)]$, а комплекс $[CpFe(CO)_3]^+$ с метилатным ионом образует $[CpFe(CO)_2(CO_2Me)]$. Получен большой ряд алкоксикарбонильных соединений иридия $[Ir_2L_2(CO)(CO_2R)I_2]$, где L — Py, $^1/_2$ Bipy, $^1/_2$ Phen, PPh_3, из соответствующих комплексов $[IrL_2(CO)_2I_2]^+$.

Следует отметить, что алкоксикарбонильные комплексы переходных металлов можно получать окислительным присоединением хлорформиатов RO_2CCl, например, по реакции:

$$\textit{транс}\text{-}[Ir(PMe_2Ph)_2(CO)Cl] + MeO_2CCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ir(PMe_2Ph)_2(CO)(CO_2Me)Cl_2].$$

Этой же цели можно достигнуть и другим путем. Так, установлено, что при метилировании соединения $Ir(Dmpe)_2Cl\cdot CO_2$, где Dmpe — $Me_2PC_2H_4PMe_2$, посредством $MeFSO_3$ получается комплекс $[Ir(Dmpe)_2Cl(CO_2Me)]FSO_3$.

Для превращения карбонильного лиганда в алкоксикарбонильный обычно требуется щелочная среда. Это вполне естественно, так как алкокси-ион RO^- обладает большей нуклеофильностью, чем молекула спирта ROH. Однако такое превращение карбонильного лиганда в платиновом комплексе $[Pt(PEt_3)_2(CO)Cl]$ протекает в метаноле и этаноле без подщелачивания с образованием алкоксикарбонильных соединений $[Pt(PEt_3)_2(COOR)Cl]$. Х. К. Кларк с сотрудниками пришли к выводу, что превращению CO в $COOR^-$ способствует наличие во внутренней сфере комплексов таких π-акцепторных лигандов, как CO и PR_3.

Экспериментально показано, что внутрисферная алкоксикарбонильная группа обменивает алкильный радикал при взаимодействии со спиртами по реакции

$$[Pt(PR_3)_2(COOR)X] + R'OH \rightleftarrows [Pt(PR_3)_2(COOR')X] + ROH.$$

Изучена кинетика превращения CO в алкоксикарбонильный анион при взаимодействии комплекса $[Pt(PPh_3)_2(CO)Cl]$ с различными спиртами. Исследованные реакции оказались обратимыми. Кинетические данные согласуются с механизмом

нуклеофильной атаки молекулой спирта атома углерода координированного лиганда CO.

Считают, что аналогично спиртам и алкоксианионам карбонильные комплексы способны взаимодействовать с водой и гидроксильными ионами. В результате реакций карбонильный лиганд превращается в анион карбоновой кислоты. Он весьма неустойчив и разлагается на гидридный ион и диоксид углерода. В суммарном виде одна из изученных реакций описывается следующими уравнениями

$$[Pt(PEt_3)_2(CO)Cl]^+ + OH^- \longrightarrow [Pt(PEt_3)_2(\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH)Cl] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [Pt(PEt_3)_2(H)Cl] + CO_2.$$

Таким образом, взаимодействием карбонильных комплексов с водой и гидроксильными ионами оказалось возможным получать гидридные соединения [7, 8]. Их получают также путем взаимодействия алкоксикарбонильных комплексов с водой и гидроксильными ионами. Вероятно, первая стадия таких реакций — превращение алкоксикарбонильных комплексов в карбоксильные.

5.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АМИНАМИ

В 1967 г. было показано, что карбонильное соединение $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$ взаимодействует с жидким аммиаком с образованием мочевины:

$$[Mn(CO)_6]^+ + 3NH_3 \longrightarrow HMn(CO)_5 + (NH_2)_2CO + NH_4^+.$$

Тогда же было сделано предположение, что реакция протекает через стадию превращения карбонильного лиганда в карбомоильный анион:

$$Mn-CO + 2NH_3 \longrightarrow Mn-C(O)NH_2^- + NH_4^+.$$

Получение комплексов с карбомоильным лигандом предполагалось и ранее, при изучении взаимодействия октакарбонильного соединения кобальта с диметиламином в бензоле с образованием диметилформамида. По-видимому, впервые карбомоильные (карбоксамидные) комплексы были получены Р. Дж. Анжелиси в 1965 г. Они были выделены в результате реакции $[Mn(CO)_5Br]$ с первичными и вторичными алифатическими аминами в пентане или этиловом эфире. Вначале полученные соединения были приняты за семикоординационные комплексы $[Mn(CO)_5(NH_2R)(NHR)]$, однако рентгеноструктурные исследования показали, что их строение описывается формулой $[Mn(CO)_4(NH_2R)(CONHR)]$.

Карбомоильный лиганд разрушается кислотой:

$$[Mn(CO)_4(NH_2R)(CONHR)] + 2HCl \longrightarrow [Mn(CO)_5(NH_2R)]Cl + [NH_3R]Cl.$$

Практически одновременно Х. Беренсом с сотрудниками был осуществлен синтез карбомоильного комплекса

$[Re(CO)_4(NH_3)(CONH_2)]$. Его получение осуществлено в жидком аммиаке из $[Re(CO)_5Cl]$.

При сравнении стабильности карбомоильных комплексов $[Re(CO)_5(CONH_2)]$ и $[Re(CO)_5(CONHMe)]$ установлено, что метиламинное производное более устойчиво. На этом основании сделано заключение, что и другие комплексы с лигандами $-CONHR^-$ должны быть более стабильными, чем с лигандами $-CONH_2^-$.

Аналогично карбонильному лиганду с аминами взаимодействует тиокарбонильный. Так, при действии метиламина на $[CpFe(CO)_2(CS)]^+$ получается тиокарбомоильный комплекс $[CpFe(CO)_2(CSNHMe)]$. Таким образом, при наличии в комплексе лигандов CO и CS в реакцию с аминами вступает последний.

В настоящее время получено и исследовано большое число карбомоильных комплексов переходных металлов VI, VII и VIII групп периодической системы.

При анализе большого экспериментального материала найдено [9, 10], что реакционная способность карбонильного лиганда коррелирует с силовой постоянной. Если значение силовой постоянной связи CO больше 1720 Н/м, то из карбонильных комплексов легко образуются карбомоильные соединения; если ее значение лежит в пределах от 1600 до 1700 Н/м, то реакция обратима и получается равновесная смесь. Если силовая постоянная меньше 1600 Н/м, то превращения в карбомоильный лиганд не происходит.

Следует отметить, что внутрисферный карбомоильный лиганд может образовываться при взаимодействии CO с координированной с ураном или торием амидной группой NR_2^-.

Подобно аммиаку и алифатическим аминам с координированным карбонильным лигандом взаимодействует гидразин, однако промежуточно образующийся лиганд неустойчив и распадается на цианатный лиганд и аммиак:

$$M-CO + 2N_2H_4 \longrightarrow [M-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHNH_2]^- + N_2H_5^+.$$

$$\downarrow$$

$$[M-NCO]^- + NH_3$$

Реакции с метильными производными гидразина протекают аналогично с конечным образованием цианатных комплексов. Данным способом были превращены в цианатные лиганды молекулы CO в комплексах: $[CpFe(CO)_3]$, $[CpRu(CO)_3]$, $[Re(CO)_6]$, $[Re(NH_2Me)(CO)_5]$, $[RePPh_3(CO)_4Br]$, а также $[Mn(PPhMe_2)_2(CO)_3Br]$, $[(C_6Me_6)Mn(CO)_3]$.

Таким же способом в комплексе $[CpFe(CO)_2(CS)]$ тиокарбонильный лиганд превращается в изотиоцианатный. Важно вновь подчеркнуть, что при наличии в комплексе CO и CS ата-

ка молекул нуклеофильного реагента направлена прежде всего на тиокарбонил.

Карбомоильный лиганд с выделением молекулы воды способен превращаться в цианидный. Описано превращение карбомоильного комплекса в цианидный в жидком аммиаке:

$$[Re(CO)_4(NH_3)(CONH_2)] + NH_3 \longrightarrow [Re(CO)_3(NH_3)_2CN] + H_2O + CO.$$

Заслуживает внимания факт превращения карбомоильного лиганда в цианатный под действием окислителя в бензольной среде:

$$[CpFe(CO)_2(CONH_2)] + I_2 \longrightarrow [CpFe(CO)_2NCO] + 2HI.$$

Возможно превращение карбомоильных комплексов в спиртах в алкоксикарбонильные [11], например:

$$[M(PPh_3)_2(CO)_3(CONH_2)] + MeOH \xrightarrow{NaOMe} [M(PPh_3)_2(CO)_3(COOMe)] + NH_3,$$

где M=Mn, Re.

Известно, что $[CpFe(CO)_2(CONHMe)]$ в метаноле превращается в $[CpFe(CO)_2(COOMe)]$.

5.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭТИЛЕНИМИНОМ И ЭТИЛЕНОКСИДОМ

Интересный цикл исследований по взаимодействию внутрисферного карбонильного лиганда с трехчленными гетероциклическими соединениями выполнен Сингхом и Анжелиси [12], которые показали, что взаимодействие этиленимина $\overline{HNCH_2CH_2}$ с катионными комплексами $[CpFe(CO)_3]^+$, $[CpRu(CO)_3]^+$, $[CpMn(CO)_2NO]^+$ и $[CpFe(CO)_2(PPh_3)]$ в ацетонитриле при комнатной температуре описывается следующим схематичным уравнением:

$$M-C\equiv\overset{+}{O} + HN\!\!<\!| \xrightarrow{(Br^-)} \left[M{=}C\langle O-CH_2-CH_2-NH\rangle\right]^+,$$

где $M=CpFe(CO)_2$, $CpRu(CO)_2$, $CpMn(CO)(NO)$, $CpFe(CO)(PPh_3)$.

В этих реакциях бромидные ионы играют роль катализатора. Анжелиси и Сингх считают, что они способствуют раскрытию трехчленного цикла с образованием $BrCH_2CH_2NH_2$. Наилучший выход комплексного аминоксида получается, когда берут эквимолярные количества соединений $\overline{HNCH_2CH_2}$ и $(BrCH_2CH_2NH_3)Br$.

При наличии в карбонильном комплексе тиокарбонильного лиганда взаимодействию с этиленимином подвергается последний:

$$[Cp(CO)_2Fe-C\equiv S]^+ + HN\!\!<\!| \xrightarrow{(Br^-)} \left[Cp(CO)_2Fe{=}C\langle S-CH_2-CH_2-NH\rangle\right]^+.$$

Реакции этиленоксида $\overline{OCH_2CH_2}$ с теми же карбонильными комплексами приводят к образованию пятичленного диоксикарбенового лиганда в соответствии со схемой

$$M-C\equiv O^+ + O\!\!<\!| \xrightarrow{(Br^-)} \left[M{=}C\langle O-CH_2-CH_2-O\rangle\right]^+.$$

Установлено, что диметиленсульфид $\overline{SCH_2CH_2}$ в идентичных условиях не реагирует с данными карбонильными комплексами, а тиокарбонильный комплекс участвует в следующей реакции:

$$[Cp(CO)_2Fe-C\equiv S]^+ + S\!\!<\!| \xrightarrow{(Br^-)} \left[Cp(CO)_2Fe{=}C\langle S-CH_2-CH_2-S\rangle\right]^+.$$

Этиленимин и этиленоксид аналогичным образом взаимодействуют и с нейтральными карбонильными комплексами. В общем виде изученные реакции можно выразить уравнением

$$[M(CO)_5X] + \overline{YCH_2CH_2} \xrightarrow{(Br^-)} \textit{цис-}[M(CO)_4X(\overline{COCH_2CH_2Y})],$$

где M=Mn, Re; $X=Br^-$, I^-; Y=NH, O.

Опыты по взаимодействию внутрисферных карбонильных лигандов с четырехчленным гетероциклическим соединением $\overline{HNCH_2CH_2CH_2}$ оказались безуспешными. Однако когда на изученные катионные карбонильные комплексы подействовали эквимолярной смесью $\overline{HNCH_2CH_2CH_2}$ и $[BrCH_2CH_2CH_2NH_3]Br$, реакция привела к образованию комплекса, содержащего шестичленный гетероцикл в соответствии со схемой:

$$[Cp(CO)LM-C\equiv O]^+ \xrightarrow[{[BrCH_2CH_2CH_2NH_3]Br}]{\overline{HNCH_2CH_2CH_2}} \left[Cp(CO)LM{=}C\langle O-CH_2-CH_2-CH_2-HN\rangle\right]^+.$$

Изучена реакционная способность координированного оксида углерода в отношении к илиду $Me_3P{=}CH_2$. В илидах на атоме углерода локализован отрицательный заряд, а на связанном с ним гетероатоме — положительный.

Поэтому атом углерода молекулы илида может атаковать карбонильный углерод. Установлено, что при взаимодействии $[RC_5H_4Mn(CO)_3]$ с $Me_3P{=}CH_2$ образуется комплекс $[RC_5H_4(CO)_2Mn{-}C(O)CH_2PMe_3]$, который с отрывом протона превращается в $[RC_5H_4(CO)_2Mn{-}C(O)CH{=}PMe_3]^-$. Аналогичным образом с данным илидом взаимодействует комплекс $[CpCr(CO)_2(NO)]$. В качестве продукта реакции получается анион $[Cp(CO)(NO)Cr{-}C(O)CH{=}PMe_3]^-$.

Установлено, что под действием азидных ионов внутрисферный карбонильный лиганд превращается в изоцианатный. Считают, что атаке азидным ионом подвергается атом углерода карбонильного лиганда, затем следует перестройка внутренней сферы комплекса в соответствии со схемой:

$$M{-}C{\equiv}O + N_3^- \longrightarrow [M{-}\overset{N_3}{\overset{|}{C}}{=}O]^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [M\ldots C{=}O]^- \ (\text{с мостиком } N_2{\diagdown}N{\diagdown}) \longrightarrow M{-}NCO^- + N_2.$$

Арилазиды взаимодействуют с внутрисферными карбонильными лигандами в родиевых и иридиевых комплексах типа $[M(PPh_3)_2(CO)Cl]$ с образованием органических изоцианатов. Пропускание через реакционную смесь CO позволяет регенерировать исходные карбонильные комплексы, в результате чего процесс превращения органических азидов в изоцианаты становится каталитическим. Он выражается следующей схемой:

$$ArN_3 + CO \xrightarrow{[M(PPh_3)_2(CO)Cl]} ArNCO + N_2.$$

Важно отметить, что в отсутствие комплексов оксид углерода практически не взаимодействует с органическими азидами.

Выявлено и другое направление реакции органических азидов с карбонильным лигандом. Так показано, что при взаимодействии фенилазида и его замещенных с пентакарбонилом железа в уксусной кислоте получается симметричная дифенилмочевина в соответствии со схемой

$$2PhN_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{[Fe(CO)_5]} PhNH{-}CO{-}NHPh + 2N_2.$$

Кроме того, установлено, что кластерное карбонильное соединение $Rh_6(CO)_{16}$ катализирует аналогичную реакцию:

$$2PhN_3 + CO + H_2 \xrightarrow{Rh_6(CO)_{16}} PhNH{-}CO{-}NHPh + N_2.$$

Показано, что окисление оксида углерода координированного к Cu(I) происходит гораздо легче, чем свободного. Это было использовано для осуществления реакции

$$4R'R''NH + 2CO + O_2 \longrightarrow 2R'R''NC(O)NR'R'' + 2H_2O.$$

Считают, что превращения протекают во внутренней сфере комплексов Cu(I) и Cu(II).

Нитрокомплексы никеля типа $[NiL_2(NO_2)_2]$, где L — третичные фосфины, окисляют оксид углерода в соответствии с уравнением

$$[NiL_2(NO_2)_2] + CO \longrightarrow [NiL_2(NO_2)(NO)] + CO_2.$$

Исследователи единодушно сходятся во мнении, что механизм этих реакций включает стадию образования карбонильного комплекса $[NiL_2(NO_2)_2CO]$. Далее происходит передача кислорода от лиганда NO_2^- к CO с последующим удалением из комплекса CO_2. Это согласуется с изученным механизмом термолиза трифенилфосфиннитрокарбонильного комплекса $[Ru(CO)_2(PPh_3)_2(NO_2)_2]$. Его термическое превращение в растворе толуола и в присутствии избытка трифенилфосфина описывается уравнением

$$[Ru(CO)_2(PPh_3)_2(NO_2)_2] + PPh_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ru(PPh_3)_2(NO)_2] + CO_2 + CO + Ph_3PO.$$

Доигти, Стюарт и Гордон приходят к выводу, что реакция протекает в две стадии:

$$[Ru(CO)_2(PPh_3)_2(NO_2)_2] \longrightarrow [Ru(CO)(PPh_3)_2(NO)(ONO)] + CO_2;$$
$$[Ru(CO)(PPh_3)_2(NO)(ONO)] + PPh_3 \longrightarrow [Ru(PPh_3)_2(NO)_2] + CO + Ph_3PO.$$

Перенос кислорода от NO_2^- к CO на первой стадии происходит в комплексе, содержащем фрагмент

$$\begin{array}{l} O \\ \ \ \diagdown \\ \ \ \ \ C{-}O \\ \ \ \diagup \ \ \ \diagup \\ M{-}N \\ \ \ \ \ \ \diagdown \\ \ \ \ \ \ \ O \end{array}$$

Внутрисферное окисление оксида углерода молекулярным кислородом протекает в комплексах

$$[Rh(CO)_2(NH_3)_2Cl] \text{ и } [Rh(CO)_2ACl],$$

где A — метиламин, бензотиазол, бензотриазол, бензимидазол.

Реакция идет при нагревании твердых комплексов на воздухе. Одновременно установлено, что в толуоле комплекс $[Rh(CO)_2(NH_2Me)Cl]$ катализирует окисление CO кислородом.

Карбонильный лиганд, как основание Льюиса, может взаимодействовать по атому кислорода с кислотами Льюиса $AlEt_3$, BF_3, $SnCl_2$ и др. Таким путем, например, получен комплекс $[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu\text{-}CO\cdot AlEt_3)_2]$.

Изучению реакционной способности координированной молекулы оксида углерода посвящено большое число работ, обзор которых сделан в [13]. В подавляющем большинстве они выполнены за последние 10—15 лет. Интерес к этой проблеме возрастает, о чем свидетельствует увеличивающийся во времени поток статей. Анализ литературного материала показывает, что большинство изученных реакций вызвано увеличением электрофильности атома углерода координированной молекулы CO. Прикладное значение такого рода исследований прежде всего заключается в выяснении механизма промышленно важных процессов синтеза органических соединений на основе оксида углерода.

Глава 6

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОНИТРИЛОВ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСОВ

Изонитрилы (изоцианиды) относятся к немногочисленным лигандам, на атоме углерода которых имеется неподеленная электронная пара. Формально углерод в изонитрилах двухвалентен. Строение алкилизонитрилов обычно отражают в виде структур

$$R-\ddot{N}=C\colon \quad и \quad R-\overset{+}{N}\equiv\overline{C}.$$

Таким образом, по электронному строению они весьма напоминают оксид углерода.

Вследствие противоположного индуктивного эффекта арильных радикалов по сравнению с алкильными свойства арилизонитрилов лучше согласуются с формулой

$$\overline{Ar}=\overset{+}{N}=C\colon$$

Диаграммы молекулярных орбиталей молекул RNC и CO аналогичны. Без учета масштаба они отражены на рис. 7.

Молекулы алкилизонитрилов и арилизонитрилов линейные. В координированном к иону металла состоянии они имеют строение близкое к линейному.

Вследствие сходства электронных структур изоцианидов и оксида углерода Гибер [1, 2] и Клагес [3, 4] одновременно пришли к заключению, что в комплексах металлов данные лиганды должны замещать друг друга. Это предположение им удалось подтвердить экспериментально. Сходство карбонильного и изоцианидных лигандов заключается не только в том, что они могут взаимно замещаться в комплексах, но и в том, что образуют мостики одинакового бидентатного типа.

Для получения информации о координационной связи между изоцианидным лигандом и ионом металла широко используют частоту валентного колебания связи C—N. При взаимодействии с акцепторами электронной пары частота ν(CN) может как повышаться, так и понижаться. Считают, что повышение ν(CN) свидетельствует об отсутствии или очень малом вкладе π-дативной связи металл — лиганд, а понижение ν(CN), наоборот, говорит о ее значительной роли. Такая же картина наблюдается и в карбонильных комплексах.

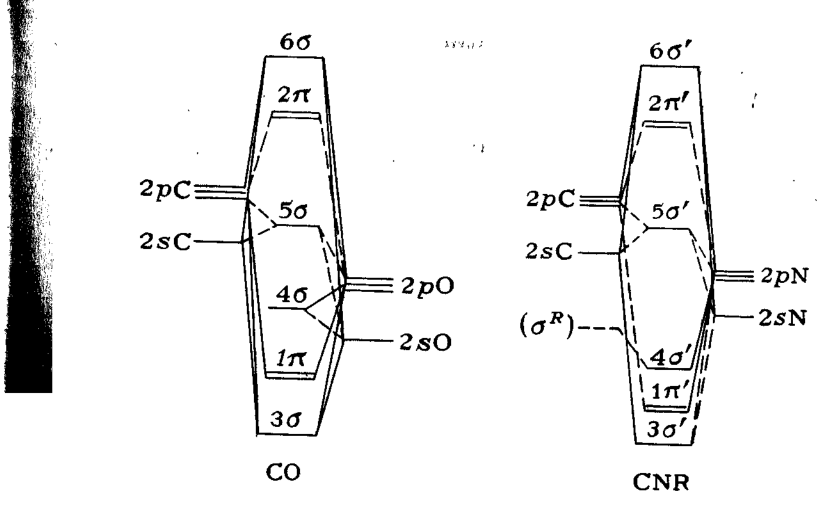


Рис. 7. Диаграмма молекулярных орбиталей молекул CO и RNC.

В комплексах переходных металлов ν(CN) обычно ниже, чем в свободном лиганде. Снижение ν(CN) тем больше, чем меньше степень окисления металла. Это связано с более благоприятными условиями для образования π-дативной связи. В комплексах с высокой степенью окисления центрального атома или при наличии во внутренней сфере других лигандов π-акцепторного типа (например, CO или PF_3) может наблюдаться повышение ν(CN) вследствие уменьшения вероятности образования π-дативной связи. В свободных изоцианидах значение ν(CN) находится в области 2200—2000 см$^{-1}$, как и частота валентного колебания CO.

6.1. СИНТЕЗ ИЗОНИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПУТЕМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВНУТРИСФЕРНЫХ ЛИГАНДОВ

Впервые синтез изонитрильного соединения был осуществлен в 1859 г. взаимодействием аллилиодида с цианидом серебра:

$$AgCN + RI \longrightarrow RNC + AgI.$$

Этот способ синтеза изонитрилов не потерял своего значения и до настоящего времени. Кроме него широко используют еще два способа:

дегидратацию *N*-монозамещенных формамидов

$$RNHCHO \longrightarrow RNC + H_2O;$$

взаимодействие первичных аминов с хлороформом в щелочной спиртовой среде

$$ArNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow ArNC + 3KCl + 3H_2O.$$

Благодаря резкому запаху образующихся изонитрилов данная реакция используется для качественного обнаружения первичных аминов («карбиламинная» реакция).

Синтез изонитрильных комплексов осуществляется, главным образом, путем присоединения соответствующих изонитрилов к простым солям

$$MX_n + mRNC \longrightarrow M(RNC)_mX_n$$

или путем замещения внутрисферных лигандов

$$[MY_q] + zRNC \longrightarrow [M(RNC)_zY_{q-z}] + zY.$$

Поскольку данная глава посвящена превращениям внутрисферных лигандов, то эти способы синтеза изонитрильных комплексов здесь не рассматриваются. Синтез изонитрильных комплексов путем превращения внутрисферных лигандов на практике сводится к алкилированию цианидных лигандов, связанных ионами металлов. В качестве алкилирующих средств часто используют алкилиодиды. Для этой цели также применяют соли триалкилоксония $[R_3O]BF_4$, метилтрифторосульфонат.

Известна обратная реакция — деалкилирование внутрисферных алкилизонитрилов с образованием цианидных комплексов. Установлено, что при кипячении платиновых комплексов катионного типа $[Pt(PPh_3)_2(CNMe)Cl]^+$, $[Pt(PPh_3)_2(CNMe)Br]^+$, $[Pt(PEt_3)_2(CNMe)Cl]^+$ в гептане, бензоле или ацетонитриле в течение нескольких часов происходит деметилирование изонитрильных лигандов с образованием соответствующих цианидных комплексов $[Pt(PPh_3)_2(CN)Cl]$, $[Pt(PPh_3)_2(CN)Br]$, $[Pt(PEt_3)_2(CN)Cl]$.

Другие внутрисферные реакции образования изонитрильных лигандов имеют скорее теоретический, чем практический интерес. Так, был получен тетрафенилпорфириновый комплекс Fe(II), содержащий в качестве лиганда дихлорид углерода CCl_2. При взаимодействии с аминами без разрыва связи железо — углерод удалось превратить дихлорид углерода в изонитрил в соответствии со схемой

$$[Fe^{II}(N_4)](\ddot{C}Cl_2) \xrightarrow{RNH_2} [Fe^{II}(N_4)](NH_2R)(\ddot{C}Cl_2) \xrightarrow{RNH_2} [Fe^{II}(N_4)](NH_2R)(CNR) + 2HCl.$$

В какой-то мере эта реакция напоминает образование изонитрилов из аминов и хлороформа.

Изонитрильный комплекс вольфрама $W(CO)_5(CNR)$ был получен взаимодействием аминов с тиокарбонильным соединением $W(CO)_5(CS)$. Считают, что промежуточным соединением при образовании внутрисферного изонитрила является карбеновый комплекс $W(CO)_5(C{<}^{SH}_{NHR})$. С довольно большой скоростью он выделяет H_2S и превращается в устойчивое соединение $W(CO)_5(CNR)$.

Установлено, что первичные амины RNH_2 (R=Me, *н*-Pr, *изо*-Pr, *н*-Bu, CH_2Ph) реагируют с внутрисферным лигандом CS_2Me^- в комплексе $[RuI(CO)(PPh_3)_2(CS_2Me)]$. В результате реакции образуется соединение $[RuI(CO)(CNR)(PPh_3)_2SH]$. Р. О. Харрис и Л. Янефф считают, что реакция протекает по следующей схеме:

$$Ru{<}^{C-SMe}_{S} \rightleftarrows Ru-C{<}^{\ddot{S}Me}_{S} \xrightarrow[-MeSH]{NH_2R} Ru-C{<}^{NHR}_{S} \rightleftarrows Ru-C{<}^{N-R}_{SH} \longrightarrow Ru{<}^{CNR}_{SH}$$

Интересное превращение арилизоцианатов в арилизоцианиды было осуществлено Х. Я. Каббе, который установил, что при взаимодействии свободного изоцианата с внутрисферной молекулой оксида углерода происходит окисление CO до CO_2. Диоксид углерода удаляется из внутренней сферы комплекса, а его место занимает образующаяся молекула изоцианида. Реакция описывается в общем виде следующим уравнением

$$ArNCO + Fe(CO)_5 \longrightarrow (ArNC)Fe(CO)_4 + CO_2.$$

Восстановление свободных изоцианатов до соответствующих изоцианидов осуществляется соединениями P(III). Гораздо чаще изоцианиды получают восстановлением органических изотиоцианатов, однако для синтеза изоцианидных комплексов эта реакция пока не использовалась.

6.2. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННЫХ ИЗОНИТРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Атом азота координированной молекулы изонитрила проявляет некоторую способность к взаимодействию с электрофильными реагентами. Так, Чаттом с сотрудниками установлено

[1], что молибденовые и вольфрамовые комплексы типа *транс*-[M(Dppe)$_2$(CNR)$_2$], где R—Me, *трет*-Bu, при взаимодействии в бензоле с 1 моль минеральной кислоты HX (HBF_4, H_2SO_4, HSO_3F) дают продукты с протонированными по атому азота изонитрилами [M(Dppe)$_2$(CNHR)(CNR)]X. При избытке кислоты получаются комплексы типа [M(Dppe)$_2$(CNHR)$_2$]X_2. Показано, что вольфрамовый комплекс [W(Dppe)$_2$(CNR)$_2$] *транс*-конфигурации способен взаимодействовать с льюисовой кислотой $AlEt_3$ с образованием [W(Dppe)$_2${CN($AlEt_3$)R}$_2$]. Присоединение $AlEt_3$ также происходит по атому азота.

При сравнении реакционной способности аналогов *транс*-[M(Dppe)$_2$(CNR)$_2$] и *транс*-[M(Dppe)$_2$(CO)$_2$] по отношению к электрофильным реагентам авторы [5] пришли к заключению, что в данных соединениях основность карбонильного кислорода гораздо ниже, чем атома азота молекул изонитрилов.

Протонирование комплекса *мер*-[W(PMe$_2$Ph)$_3$(CNMe)$_3$] в метанольном растворе посредством H_2SO_4 или HCl вначале приводит к образованию [W_2(PMe$_2$Ph)$_4$(CNMe)$_4$(CNHMe)$_2$]$^{2+}$ [6]. При облучении УФ-светом такой системы происходит глубокое превращение изонитрильного лиганда с образованием смеси продуктов: NH_2Me, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6.

Протонирование *n*-толилизонитрила (CNR) в комплексах [Pt_2X_2(μ-CNR)(μ-Dppm)$_2$], где X=Cl, I, в смеси этанола и метиленхлорида осуществлено Грунди и Робертсоном [7]. Они установили, что при взаимодействии данных комплексов с хлорной кислотой получаются [Pt_2X_2(μ-CNHR)(Dppm)$_2$]ClO_4. В иодном комплексе [Pt_2I_2(μ-CNR)(μ-Dppm)$_2$] при взаимодействии с MeI *n*-толилизонитрил метилируется по атому азота с образованием [Pt_2I_2{μ-CN(Me)R}(μ-Dppm)$_2$]I.

Алкилирование изонитрильных лигандов CNR (R=Me, Et, *изо*-Pr, CH_2Ph) посредством алкилгалогенидов R′X (X=Br, I) проведено в димерных комплексах [Cp_2Fe_2(CO)$_2$(μ-CNR)(μ-L)], где мостиковый лиганд L=CO, CNR. Установлено [8], что алкилированию подвергаются молекулы изонитрилов, находящиеся в мостиковом положении, с образованием комплексов [Cp_2Fe_2(CO)$_2$(μ-CNR′R)(μ=L)]I.

Ряд изонитрильных комплексов типа [CpMo(CO)$_{3-x}$(CNR)$_x$], где R=Me, x=1, 2; R=Ph, x=1, реагируют с метилиодидом, образуя такие продукты, как [CpMo(CO)$_2$(η^2-MeCNMe)], [CpMo(CO)$_2$(η^2-MeCNPh)]. Процесс алкилирования изонитрила протекает через промежуточное образование соединения с метилиодидом.

Установлено, что взаимодействие MeI с Pd(*трет*-BuNC)$_2$ на первом этапе сводится к окислительному присоединению с образованием комплекса *транс*-[PdI(Me)(*трет*-BuNC)$_2$]. Введение в систему изонитрилов или фосфинов (L) способствует миграции метильного лиганда к внутрисферной молекуле изонитрила. Общая реакция выражается схемой:

трет-BuNC—Pd(R)(I)—CNBu-*трет* ⟶ [R—C(=N-Bu-*трет*)—Pd(I)—CNBu-*трет*] $\xrightarrow{L}$ R—C(=N-Bu-*трет*)—Pd(L)(I)—CNBu-*трет*

Попытки осуществить аналогичную реакцию с никелевым аналогом Ni(*трет*-BuNC)$_2$ оказались безуспешными, но взаимодействие метилгалогенида MeX с Ni(*трет*-BuNC)$_4$ в конечном счете приводит к образованию комплекса с тримерным циклическим лигандом. Реакция описывается следующей схемой:

Ni(*трет*-BuNC)$_4$ $\xrightarrow{MeX}$ (*трет*-BuNC)$_2$Ni(Me)(X)—CNBu-*трет* $\xrightarrow{трет\text{-}BuNC}$

⟶ Me—C(=N—Bu-*трет*)(→Ni)—C(=NBu-*трет*)—C(=NBu-*трет*)—Ni(CNBu-*трет*)(X) (циклический комплекс)

В этой реакции наряду с миграцией метильного лиганда происходит тримеризация изонитрильных лигандов.

Димеризация внутрисферных изонитрильных лигандов с одновременным метилированием по атому углерода осуществлена Грином с сотрудниками. Им установлено, что в результате взаимодействия MeI и [Fe(CNBu-*трет*)$_5$] образуется комплекс, которому приписано следующее строение:

Fe(I)(*трет*-BuNC)(CNBu-*трет*)$_2$[C(=NBu-*трет*)—C(Me)=N(Bu-*трет*)→]

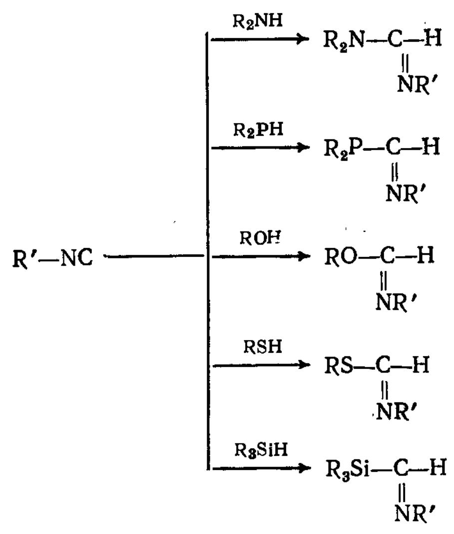
Взаимодействие внутрисферных изонитрилов с электрофильными реагентами пока осуществлено на комплексах с низкими степенями окисления центральных атомов. Это вполне естественно, так как при повышении положительного заряда центрального атома нуклеофильные свойства координированных лигандов должны ослабляться. Для изонитрила в свободном состоя-

нии чрезвычайно характерны реакции присоединения по атому углерода

$$R{-}NC + X{-}Y \longrightarrow R{-}N{=}C\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}$$

в которых участвуют молекулы, относящиеся к различным классам органических и элементорганических соединений. Для многих таких реакций необходимы катализаторы, которыми часто являются ионы переходных металлов. Считают, что промежуточными соединениями изонитрилов с катализатором (ионами металлов) являются координационные соединения.

Среди реагентов, участвующих в реакциях присоединения, наиболее распространенными можно считать водородсодержащие соединения HY. Например, хорошо изучено катализируемое ионами металлов взаимодействие изонитрилов с аминами, фосфинами, спиртами, тиоспиртами, кремнийорганическими соединениями:



Продукты этих реакций в общем виде можно выразить формулой (I), причем соединение (I) находится в равновесии с (II) и (III):

$$\underset{\text{I}}{Y-\underset{\displaystyle NR}{\overset{}{C}}\!\!\!\!\!\overset{}{}-H} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{Y-\underset{\displaystyle NR}{\bar{C}}} + \overset{+}{H} \rightleftarrows \underset{\text{III}}{Y-\underset{\displaystyle H\overset{+}{N}R}{\bar{C}}}$$

В качестве лигандов могут существовать лишь (II) и (III), так как только в них на атоме углерода имеются неподеленные электронные пары.

Внутрисферные молекулы изонитрилов сохраняют способность к взаимодействию со многими водородсодержащими реагентами. В первых работах на эту тему было показано, что молекула изонитрила в комплексе *цис*-$[Pt(PEt_3)(CNPh)Cl_2]$ взаимодействует с реагентами HY (с первичными аминами $BuNH_2$ и $PhNH_2$ и спиртами MeOH, EtOH, PrOH) с образованием *цис*-$[Pt(PEt_3)\{C(Y)NHPh\}Cl_2]$. Аналогичным образом внутрисферные молекулы MeNC в комплексе $[CpRu(CO)(CN)(CNMe)]$ взаимодействуют с метиламином и диметиламином с образованием $[CpRu(CO)(CN)\{C(Y)NHMe\}]$, где Y=NHMe и NMe_2. Показано, что в комплексе $[CpRu(CO)(CNMe)_2]PF_6$ в зависимости от условий в реакцию с данными аминами вступает одна или обе молекулы внутрисферных изонитрилов.

При взаимодействии гидразина с $[Pt(CNMe)_4]Cl_2$ получается интересный карбеновый комплекс:

$$\left[(CH_3NC)_2Pt\begin{matrix} C(=N(H)CH_3)-N(H) \\ | \\ C(=N(H)CH_3)-N(H) \end{matrix}\right]^{2+}$$

К аналогичным продуктам приводят реакции изонитрильных комплексов Pt (II) с фенилгидразином и метилгидразином.

У. Белукко с сотрудниками, обобщая экспериментальный материал по взаимодействию координированных изонитрилов в комплексах Pt(II) и Pd(II) с аминами, пришел к заключению, что реакция протекает ступенчато. Основной стадией является атака атомом азота молекулы амина на атом углерода изонитрильного лиганда. Если происходят перегруппировки, то их следует рассматривать как последующие стадии. Входящий амин способствует превращению образующегося интермедиата в карбеновый комплекс, выполняя роль бифункционального катализатора и являясь одновременно донором и акцептором протона. Отмечено, что увеличение полярности растворителя существенно замедляет реакцию, что относят за счет стабилизации атакующего амина.

Подобно спиртам с изонитрильным комплексами взаимодействуют алкоксианионы $R'O^-$. Они присоединяются к внутрисферным изонитрилам (CNR) также с образованием лигандов $C(OR')NR$, например:

$$[Pt(PPh_3)_2(CNMe)_2]^{2+} + OMe^- \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(CNMe)\{C(OMe){=}NMe\}]^+.$$

По этой схеме реагируют и водородсодержащие анионы HA^-:

$$[Pt(PPh_3)_2(CNMe)_2]^{2+} + HA^- \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(CNMe)\{C(A)NHMe\}]^+,$$

где A=O, S, NPh, $NC_6H_4NO_2$.

Например, при взаимодействии данного комплекса с гидроксильным ионом происходит образование карбоксиамидного комп-

лекса $[Pt(PPh_3)_2C(O)NHMe(CNMe)]^+$. Превращение лиганда описывается схемой

$$Pt{-}CNMe \xrightarrow{OH^-} \left[Pt{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}NMe\right] \longrightarrow Pt{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NHMe.$$

Аналогично протекает реакция с ионами SH^-. В результате образуется тиокарбоксамидный комплекс $[Pt(PPh_3)_2C(S)NHMe(CNMe)]^+$.

Интересное превращение изонитрилов было осуществлено Л. А. Чугаевым и П. Теару. Они установили, что при нагревании в воде комплекса $[Pt(CNBu)_4]Cl_2$ происходит гидролиз изонитрила с образованием цианидного иона и спирта в соответствии с уравнением

$$[Pt(CNBu)_4]Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow [Pt(CNBu)_2(CN)_2] + 2BuOH + 2HCl.$$

По существу, это реакция деалкилирования внутрисферных изонитрилов.

П. М. Трейхель с сотрудниками провели арилирование внутрисферного изонитрила в комплексе $[CpFe(CO)(CNMe)_2]^+$ действием на него LiC_6F_5, при этом получены два соединения одного и того же состава $[CpFe(CO)(CNMe)C(C_6F_5){=}NMe]$. Изомерию этих соединений Трейхель связывает с различной ориентацией группы $=NMe$. Попытки провести такую же реакцию с $[Pt(PPh_3)_2(CNMe)_2](BF_4)_2$ и $[Pt(Ph_2PC_2H_4PPh_2)(CNMe)_2](PF_6)_2$ действием LiC_6F_5 привели к вытеснению изонитрила и образованию $[Pt(PPh_3)_2(C_6F_5)_2]$ и $[Pt(Ph_2PC_2H_4PPh_2)(C_6F_5)_2](PF_6)_2$. Аналогично взаимодействует $[Pt(Ph_2PC_2H_4PPh_2)(CNMe)_2](PF_6)_2$ с LiMe. В качестве продукта реакции получается

$$[Pt(Ph_2PC_2H_4PPh_2)Me_2].$$

Довольно широко изучены реакции внедрения изонитрилов в связь металл — алкил и металл — арил. Многие исследователи считают, что вначале молекула изонитрила вступает во внутреннюю сферу комплекса, после чего следует миграция к ней алкильного или арильного лиганда, например:

$$R_3'P{-}\underset{R}{\overset{X}{Pt}}{-}PR_3' \xrightarrow{MeNC} \overset{X}{\underset{R\quad CNMe}{R_3'P\quad Pt\quad PR_3'}} \longrightarrow R_3'P{-}\underset{R-C=NMe}{\overset{X}{Pt}}{-}PR_3'$$

Аналогичное превращение внутрисферных изонитрилов происходит в комплексах типа $[HRuI(CO)(CNR)(PPh_3)_2]$. В присутствии ацетатов изонитрилы вступают в реакцию с гидридным лигандом с образованием формимидного лиганда в соответствии с уравнением

$$[HRuI(CO)(CNR)(PPh_3)_2] + CH_3COONa \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ru(O_2CCH_3)(CO)(CH{=}NR)(PPh_3)_2] + NaI.$$

Такой же продукт получен несколько иным путем. Реакция схематично выражается следующим уравнением:

$$[H_2Ru(PPh_3)_4] \xrightarrow[-PPh_3]{CNR} [H_2Ru(CNR)(PPh_3)_3] \xrightarrow[-PPh_3]{CH_3COOH}$$
$$\longrightarrow [HRu(O_2CCH_3)(CNR)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CO} [Ru(O_2CCH_3)(CO)(CH{=}NR)(PPh_3)]$$

Установлено, что первым продуктом реакции между кластером $H_2Os_3(CO)_{10}$ и фенилизонитрилом является комплекс $HOs_3(CO)_{10}(CNPh)$. При кипячении в бутиловом эфире он теряет молекулу оксида углерода и переходит в комплекс

$$HOs_3(CO)_9(CH{=}NPh).$$

Аналогичное превращение изонитрилов осуществлено также в комплексе платины (II):

$$\left[H{-}\underset{PR_3}{\overset{PR_3}{Pt}}{-}CNR\right] + CNR \longrightarrow \left[H{-}\underset{PR_3}{\overset{PR_3}{Pt}}(CNR)_2\right] \longrightarrow \left[RNC{-}\underset{PR_3}{\overset{PR_3}{Pt}}{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{{\scriptstyle\diagdown} NR}\right].$$

В сравнимых условиях изучены реакции

$$(Me_2PCH_2CH_2CH_2PMe_2)Pt(Me)(H) + CN{-}C_6H_4{-}Cl \longrightarrow (Me_2PCH_2CH_2CH_2PMe_2)Pt(Me)(CH{=}N{-}C_6H_4{-}Cl);$$

$$(Me_2PCH_2CH_2CH_2PMe_2)Pt(Me)_2 + CN{-}C_6H_4{-}Cl \longrightarrow (Me_2PCH_2CH_2CH_2PMe_2)Pt(Me)(C(Me){=}N{-}C_6H_4{-}Cl).$$

Установлено, что внедрение *п*-хлорфенилизонитрила в связь Pt—H происходит в 10^8 раз быстрее, чем в связь Pt—Me.

Своеобразная реакция присоединения триорганосиланов $SiHR_3$ (R — алкил или арил) протекает при их взаимодействии с трехъядерным комплексом Pt_3(*трет*-BuNC)$_6$. В качестве основного продукта реакции получается димерный комплекс

$$\begin{array}{ccccc} & H & & Bu\text{-}\mathit{трет} & \\ R_3Si & & C{=}N & & CNBu\text{-}\mathit{трет} \\ & Pt & & Pt & \\ \mathit{трет}\text{-}BuNC & & N{=}C & & SiR_3 \\ & \mathit{трет}\text{-}Bu & & H & \end{array}$$

Внедрение изонитрилов в связь металл — галоген приводит к аналогичным продуктам. Таким путем получены комплексы ниобия и тантала: $[MX_4\{C(X)NR\}(CNR)]$, где X = Cl, Br; R = Me, *трет*-Bu, а также $[TaBr_2\{C(Br)NMe\}_3(CNMe)]$ и $[TaOBr_2\{C(Br)NMe\}(CNMe)]$.

8—830

П. М. Трейхель с сотрудниками осуществили превращение внутрисферного изонитрила в тетразолатный лиганд, вероятно, связанный с металлом через атом углерода. Реакция описывается уравнением

$$[PtL_2(CNMe)_2](BF_4)_2 \xrightarrow{NaN_3} [PtL_2(CNMe)(CN_4Me)]BF_4 + NaBF_4,$$

где $L_2 = (PPh_3)_2$, $Ph_2PC_2H_4PPh_2$.

Реакцию проводили в водно-ацетонитрильном растворе. Несмотря на то что ацетонитрил при взаимодействии с азидным ионом также способен давать тетразол, У. Белукко с сотрудниками считают, что в данном случае в реакцию вступает внутрисферный изонитрил. Установлено, что при взаимодействии свободных изонитрилов с азидными комплексами $(AsPh_4)[Au(N_3)_4]$, $(AsPh_4)[Au(N_3)_2]$, $[Au(PPh_3)N_3]$ и $[M(PPh_3)_2(N_3)_2]$, где M=Pd, Pt, Hg, образуются соответствующие тетразолатные соединения $(AsPh_4)[Au(CN_4R)_4]$, где R=Me, *изо*-Pr, C_6H_{11}, CH_2Ph, Ph, *n*-$MeOC_6H_4$), $(AsPh_4)[Au(CN_4Me)_2]$, $[Au(CNMe)(CN_4Me)]$, $[Pt(CNMe)_2(CN_4Me)_2]$, $[M(PPh_3)(CNR)(CN_4R)_2]$, где M=Pd, Pt; R=C_6H_{11}, C_6H_5, и $[Hg(CN_4Me)_2]$.

Гидридные соединения бора широко используют для восстановления металлорганических соединений. Изонитрильные соединения переходных металлов способны взаимодействовать с ними с образованием необычных соединений. Так, установлено, что при взаимодействии боргидридного иона BH_4^- с комплексом $[CpFe(CO)(CNMe)_2]^+$ с хорошим выходом образуется соединение состава $[CpFe(CO)(CHNMe)_2BH_2]$, строение которого описывается следующим образом:

Аналогичные соединения $[CpMo(CO)_2(CHNMe)_2BH_2]$ и $[MeCpMn(NO)(CHNMe)_2BH_2]$ получают соответственно из $[CpMo(CO_2)(CNMe)_2]^+$ и $[MeCpMn(NO)(CNMe)_2]^+$.

Восстановление боргидридом изонитрильного комплекса платины *цис*-$[Pt(PEt_3)(CNPh)Cl_2]$ изучали Чатт с сотрудниками. В газовой фазе удалось обнаружить продукты реакции: CH_4, C_2H_6, C_2H_4. При каталитическом восстановлении свободного MeNC под действием $NaBH_4$ главным продуктом является этилен, обнаружены также следы метана и этана.

Установлено, что окисление изонитрилов кислородом каталитически ускоряется комплексами никеля и палладия. Выделены и охарактеризованы оксигенильные соединения этих металлов типа $[M(O_2)(CNR)_2]$, где R=*трет*-Bu, C_6H_{11}, которые рассмат-

ривают как промежуточные соединения процесса окисления. Вероятно, окисление протекает во внутренней сфере комплексов и реакция описывается уравнением

$$[Ni(O_2)(CNR)_2] + 4CNR \longrightarrow [Ni(CNR)_4] + 2RNCO.$$

В заключение следует отметить, что для свободных изонитрилов давно известна и хорошо изучена перегруппировка в нитрилы:

$$R{-}NC \longrightarrow R{-}CN.$$

Она инициируется термически, фотохимически или под действием свободных радикалов. Автору не известно ни одного факта осуществления такой перегруппировки изонитрилов в координированном состоянии.

С библиографией на тему данной главы можно ознакомиться в статье [9].

Глава 7

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНОВ В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ

Амины с уверенностью можно отнести к числу наиболее распространенных лигандов. Считают, что координационная химия ведет свое начало со времени синтеза комплекса $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ Тассером в 1798 г. Аминокомплексы металлов сыграли исключительно важную роль в разработке Вернером координационной теории. В настоящее время известно их огромное число.

Свободные амины характеризуются многими чрезвычайно специфическими реакциями. Накапливается все больше работ, свидетельствующих о том, что многие из этих реакций осуществляются и с координированными аминами. Однако a priori нельзя ожидать для координированных аминов протекания реакций, характерных для них в свободном состоянии, так как в подавляющем большинстве признанные механизмы реакций предполагают участие неподеленной электронной пары аминов в образовании интермедиатов. Внутрисферные амины не имеют свободных электронных пар на донорном атоме азота, и поэтому реакции с их участием должны протекать по иному механизму, чем со свободными аминами. Другими словами, если реакция с координированным амином протекает, то ее механизм должен получить принципиально иную трактовку, чем принято для реакций свободного амина. Однако внутрисферные амины иногда участвуют в реакциях в депротонированной форме, и на атоме азота вновь появляется неподеленная электронная пара. Таким образом, изучение реакционной способности внутрисферных аминов представляет интерес не только для координационной химии, но и для химии органических аминов.

В настоящем разделе главным образом рассмотрена реакционная способность донорного атома азота координированных аминов. Превращения реакционных центров молекул, удаленных от донорно-акцепторной связи металл — лиганд, как правило, в рассмотрение не включены.

Для исследования реакционной способности координированных аминов наибольший интерес представляют инертные комплексы. В случае же лабильных комплексов может происходить выход аминов из внутренней сферы, их взаимодействие с реактантом и координация к иону металла продукта реакции. Конечно, деление комплексов на инертные и лабильные часто весьма условно.

7.1. ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА АММИАКА И НЕКОТОРЫХ АМИНОВ

Электронографически и спектроскопически установлено, что в соответствии с представлениями А. Р. Ганча и А. Вернера молекула аммиака имеет форму трехгранной пирамиды с атомом азота в вершине и атомами водорода по углам треугольного основания.

Валентные орбитали атома азота находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Они направлены к вершинам тетраэдра. Три sp^3-гибридные орбитали перекрываются с s-орбиталями атомов водорода, а четвертая содержит неподеленную электронную пару (рис. 8, *а*). Углы между валентными связями H—N—H равны 107,3°. Алкилзамещенные аммиака также имеют пирамидальное строение. Углы между валентными связями NH_2CH_3, $NH(CH_3)_2$ и $N(CH_3)_3$ находятся в пределах 105—111°, т. е. также близки к тетраэдрическим.

Наличие неподеленной электронной пары на атоме азота обусловливает донорные свойства аммиака и органических аминов. Основность аминов в определенной мере характеризует их способность к образованию комплексных соединений. Во многих случаях донорные свойства аминов по отношению к протону и ионам металлов симбатны, хотя имеются и исключения. Согласно значениям pK_a, увеличение основности аминов в воде происходит в рядах:

$$NH_3\,(4{,}75) < N(CH_3)_3\,(4{,}2) < NH_2CH_3\,(3{,}38) < NH(CH_3)_2\,(3{,}23);$$

$$NH_3 < NH_2C_2H_5\,(3{,}37) < N(C_2H_5)_3\,(3{,}13) < NH(C_2H_5)_2\,(3{,}07).$$

Увеличение основности аминов с введением в аммиак первых двух алкильных групп часто объясняется их положительным индуктивным эффектом. Снижение основных свойств при введении

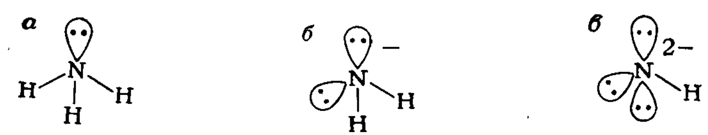


Рис. 8. Расположение неподеленных пар электронов и связей N—H в молекуле NH_3 (*а*), ионе NH_2^- (*б*) и ионе NH^{2-} (*в*).

третьей алкильной группы связывают со снижением энергии сольватации ониевого иона водой и уменьшением числа атомов водорода в сопряженном катионе, способных образовывать устойчивые водородные связи с водой. Данные по основности аминов в газовой фазе указывают на монотонное возрастание сродства к протону у аминов при переходе от аммиака к триметиламину.

На основании смещения полосы валентных колебаний O—D в ИК-спектрах при растворении алкиламинов в дейтерированном метаноле установлено, что протон-акцепторная способность увеличивается в ряду аминов: первичный < вторичный < третичный.

При координации молекулы аммиака около иона металла полосы его валентных колебаний в ИК-спектрах становятся шире, а их частоты лежат ниже, чем в случае свободной молекулы. Значения частот валентных колебаний связей в свободной молекуле аммиака равны 3414 и 3336 $см^{-1}$. При координации также понижаются деформационные колебания молекулы аммиака. В свободном аммиаке они имеют следующие значения: $\delta(E) = 1628\ см^{-1}$ и $\delta(A_1) = 950\ см^{-1}$.

Образование координированной молекулой аммиака водородных связей проявляется следующим образом: максимумы полос поглощения N—H смещаются в область низких частот; полуширина этих полос увеличивается; интегральная интенсивность полос возрастает.

Полосы колебания связи металл — азот лежат в области частот ниже 600 $см^{-1}$. Обычно они широкие и довольно слабые. Считают, что с увеличением прочности связи металл — аммиак частота деформационных колебаний $\delta(A_1)$ и маятниковых колебаний $\rho(E)$ закономерно возрастают.

При отрыве протона от молекулы аммиака образуется амидогруппа, которая имеет две неподеленные электронные пары (рис. 8, *б*). С этой точки зрения амидная группа должна обладать донорными свойствами даже лучшими, чем аммиак. Первый амидокомплекс, а именно $[Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]Cl_2$, был получен Л. А. Чугаевым. Данное соединение сыграло важную роль в координационной химии. В настоящее время известно много амидокомплексов. Большой интерес представляет гексаамидосоединение $Na_2[Pt(NH_2)_6]$.

Поскольку амидогруппа имеет две неподеленные электронные пары, то она может выступать в роли мостикового лиганда. Примером такого мостикового комплекса может служить $[(NH_3)_5Co—NH_2—Co(NH_3)_5]X_5$.

Иминогруппа NH^{2-}, как и гидроксильный ион, имеет три неподеленные электронные пары (рис. 8, *в*), поэтому она также может выступать в качестве мостикового лиганда.

Принципиально иминолиганд может быть трехдентатным, но комплексы такого типа достоверно не известны. Известны иминные комплексы с двойной связью M=NH.

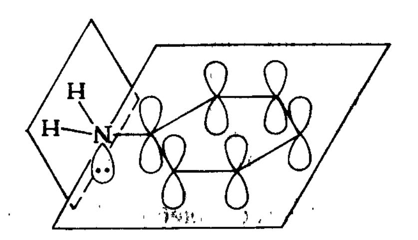


Рис. 9. Схема расположения атомов и электронных орбиталей в молекуле анилина.

Пирамидальную структуру сохраняет атом азота и в ариламинах. Так, у анилина угол между плоскостями, в которых расположены бензольное ядро и группа NH_2, составляет 45° (рис. 9). При таком угле неподеленная электронная пара атома азота ориентирована почти параллельно π-электронной системе ароматического ядра. Это обеспечивает ее сопряжение с π-системой. В результате электронная пара вступает в сопряжение в бензольным кольцом и понижает основность анилина по сравнению с аммиаком и алифатическими аминами, что и согласуется с экспериментальным ходом изменения pK_a. Однако данные по основности аминов в газовой фазе указывают на большее сродство к протону анилина, чем аммиака. Такое противоречие снимается предположением, что образующий ион анилиния $C_6H_5NH_3^+$ гораздо более, чем ион аммония, стабилизирован за счет делокализации ониевого заряда. При переходе же этих ионов в воду выигрыш в энергии сольватации для иона аммония приводит к тому, что в растворе аммиак оказывается более сильным основанием, чем анилин.

Явление, при котором неподеленная электронная пара лиганда, ответственная за донорные свойства, сопряжена с π-электронами ароматической системы, называют *р*π-сопряжением.

Основность третичного гетероциклического амина пиридина C_5H_5N по сравнению с его гидрированным производным пиперидином $C_5H_{10}NH$ в воде резко понижена. Причина этого — в различном типе гибридизации орбиталей атома азота. В молекуле пиридина имеются низколежащие разрыхляющие молекулярные орбитали. При координации к иону металла они могут принимать электронную плотность с *d*-орбиталей иона металла, в результате проявляются π-акцепторные свойства молекулы пиридина.

Среди полос ИК-спектра, характеризующих колебания пиридинового кольца, имеется полоса 1578 см$^{-1}$, чувствительная к взаимодействию этого лиганда с акцептором электронов. При координации пиридина около иона металла происходит смещение этой полосы поглощения в высокочастотную область на 10—25 см$^{-1}$, что широко используется для определения участия пиридина и его производных в донорно-акцепторном взаимодействии.

7.2. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АМИНОКОМПЛЕКСОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИХ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ

Поскольку при вхождении в комплекс неподеленная электронная пара амина вовлекается в химическую связь с ионом металла, то он теряет основные свойства. Кислотные свойства аминов, имеющих протоны, при донорном атоме азота, наоборот, усиливаются. Проявление кислотных свойств — одна из характерных особенностей координированных аминов. Усиление их кислотных свойств является следствием кулоновского отталкивания протонов от положительно заряженного иона металла. Не будем подробно останавливаться на теории кислотно-основных свойств координационных соединений. Укажем лишь, что она позволяет предсказывать относительную подвижность протонов для аминов, неравноценных по геометрическому расположению в комплексе.

При диссоциации протона по схеме

$$L_nMNH_2R \rightleftharpoons L_nM\bar{N}HR + H^+$$

на атоме азота появляется неподеленная электронная пара и депротонированный амин вновь становится основанием. Благодаря неподеленной электронной паре депротонированный амин (амидный или имидный ион) может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с другим ионом металла, становясь мостиковым, по схеме

$$2L_nMNHR \longrightarrow L_{n-1}M\underset{RNH}{\overset{HNR}{\rightleftarrows}}ML_{(n-1)} + 2L.$$

А. А. Гринберг и Ю. Н. Кукушкин установили, что депротонированный аммиак присоединяет ионы Ag^+ и Tl^+ с образованием внутрисферных амидов соответствующих металлов, например, по схеме

$$[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + Ag^+ \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5(NH_2Ag)]^{4+}.$$

При действии $HgCl_2$ на комплекс палладия (II) с депротонированным этилендиамином [PdEn(En—H)]I получается комплекс, в ИК спектре которого имеется полоса, свидетельствующая о наличии связи N—Hg. Аналогичное действие CdI_2 или $AlCl_3$ приводит к образованию продуктов, в ИК спектрах которых имеются полосы, приписанные колебаниям связей N—Cd и N—Al.

Депротонированный этилендиамин способен метилироваться при взаимодействии комплексов [Pt(Bipy)(En—H)]I и [Pt(Bipy)(En—2H)] в твердом состоянии с жидким MeI. В ре-

зультате получаются комплексы

Естественно, что при комнатной температуре этот гетерогенный процесс протекает довольно медленно (от нескольких часов до нескольких недель). Комплекс $[Pt(Bipy)En]I_2$ в аналогичных условиях не дает и следов алкилированного соединения. В ряду метилирующих агентов CH_3I, CH_3Br, CH_3Cl скорость алкилирования комплекса $[Pt(Bipy)(En—2H)]$ уменьшается. Метилированию подвергается депротонированный этилендиамин не только в комплексах Pt(II), но и в аналогичных комплексах Pd(II), а также Rh(III).

Осуществлено алкилирование макроциклических лигандов в комплексах Ni(II). Для этой цели были взяты, в частности, соединения

Их депротонирование осуществлялось в системе растворителей КОН—ДМСО и $NaCH_2S(O)CH_3$—ДМСО, а также в жидком аммиаке в присутствии KNH_2. Депротонированные комплексы алкилировали метилиодидом. Реакции протекали быстро и с выделением тепла. Все четыре атома азота макроциклов оказывались проалкилированными.

Как уже было сказано в разделе 1.1, депротонированный амин способен восстанавливать центральный ион металла. Это происходит в результате внутримолекулярного перехода электрона с амидо- или имидогруппы на центральной ион металла, что было впервые обнаружено при изучении кинетики гидролиза *транс*-$[PtEn_2Cl_2]Cl_2$.

Обнаружено восстановление дииминного комплекса рутения(III) $[Ru(NH_3)_4Dim]^{3+}$ в щелочной среде в комплекс рутения(II) $[Ru(NH_3)_4Dim]^{2+}$. Считают, что первыми стадиями также являются депротонирование иминного азота и переход электрона на ион Ru(III), в результате образуется внутрисферный радикал:

Считают, что далее происходит электронный обмен по схеме:

Затем следует образование оксимного комплекса:

7.3. ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИНОВ В ХЛОРАМИНЫ

Многие химики в разное время в различных лабораториях отмечали, что при окислении хлором в воде аминатов Pt(II) при комнатных температурах с некоторого момента происходит образование красной или оранжевой окраски раствора. Этот момент часто рекомендовалось принимать за конец окисления. Природа яркоокрашенных продуктов была выяснена Ю. Н. Кукушкиным в 1957 г. на примере комплекса $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$. Было установлено, что взаимодействие с хлором этого комплекса сводится к превращению внутрисферного аммиака в дихлорамин по схеме

Дихлорамин проявляет в комплексе настолько ярковыраженные кислотные свойства, что во внутренней сфере остается лишь дихлорамидный ион. Это было показано на большом числе различных комплексов.

В монохлорамины могут быть превращены одна или обе аминогруппы этилендиамина, находящегося во внутренней сфере комплексов Pt(IV). Впервые это было доказано на примере комплекса $[PtEnPy(NO_2)NH_3Cl]Cl_2$, реакция которого с хлором описывается уравнением

$$\left[\begin{array}{c} NH_3 \\ Py \diagup Pt \diagdown NH_2CH_2 \\ NO_2 \diagup \quad \diagdown NH_2CH_2 \\ Cl \end{array}\right]^{2+} \xrightarrow{2Cl_2} \left[\begin{array}{c} NH_3 \\ Py \diagup Pt \diagdown NClHCH_2 \\ NO_2 \diagup \quad \diagdown NClHCH_2 \\ Cl \end{array}\right]^{2+} + 2HCl.$$

Этот комплекс — двухосновная кислота. По первой ступени он диссоциирует полностью, а вторая ступень кислотной диссоциации характеризуется константой $K_2 = 1{,}02 \cdot 10^{-5}$. Хлорирование внутрисферного этилендиамина было осуществлено и в других комплексах Pt(IV). На нескольких примерах было показано, что продукты бромирования внутрисферных молекул аммиака и этилендиамина в комплексах Pt(IV) в основном аналогичны продуктам хлорирования. Однако бромаминные комплексы гораздо менее устойчивы, чем хлораминные.

При нагревании до 100 °С водных растворов дихлорамидных комплексов Pt(IV) в координированном лиганде NCl_2^- происходит окислительно-восстановительный процесс

$$2NCl_2^- + H_2O \longrightarrow N_2 + HClO + 3Cl^- + H^+,$$

в результате которого дихлорамидный лиганд устраняется из комплекса, и таким путем удается определить его местоположение. При хлорировании аминокомплексов при температуре кипящей водяной бани происходят окисление аммиака или алифатических аминов и устранение их из внутренней сферы.

При наличии в комплексе нескольких молекул аммиака превращению в дихлорамин прежде всего подвергается молекула, обладающая наибольшей подвижностью протонов. Теория кислотно-основных свойств координационных соединений позволяет объяснить все случаи экспериментально установленной направленности превращения внутрисферных молекул аммиака в дихлорамин.

Экспериментальные результаты изучения взаимодействия хлора со свободным аммиаком, полученные Дж. Вайлем и Дж. Моррисом, с одинаковым успехом объясняются с точки зрения участия в реакции реагентов в ионной форме (ионный механизм)

$$NH_4^+ + ClO^- \longrightarrow NH_2Cl + H_2O$$

или участия в реакции реагентов в молекулярной форме (молекулярный механизм):

$$NH_3 + HClO \longrightarrow NH_2Cl + H_2O.$$

Вайль и Моррис считают, что реакция образования монохлорамина протекает по молекулярному механизму, хотя этот вывод не имеет строгих доказательств.

Ю. Н. Кукушкин изучил кинетику взаимодействия хлора с аммиаком, входящим в комплексы платины(IV) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, $[Pt(NH_3)_4NO_2Cl]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]Cl$ и $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$. Исследования показали, что при изменении концентрации водного раствора хлора в широких пределах скорость образования хлораминного комплекса изменяется очень мало. В то же время скорость реакции прямо пропорциональна концентрации исходного комплекса. Нулевой порядок реакции по концентрации хлора хорошо объясняется с точки зрения взаимодействия комплекса с гипохлоритным ионом. Экспериментально установлено, что в изученных интервалах концентрации хлора концентрация гипохлоритных ионов изменяется очень мало. Это происходит потому, что при увеличении общей концентрации хлора соответственно увеличивается концентрация соляной кислоты. Несмотря на то, что концентрация хлорноватистой кислоты также увеличивается, концентрация гипохлоритных ионов практически не изменяется. Таким образом, хлорирование внутрисферных аминов протекает по следующим стадиям:

$$HClO \rightleftharpoons H^+ + OCl^-;$$
$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+ + OCl^- \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_2(NClH_2)Cl_3]^+ + OH^-;$$
$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O.$$

Повторение этих реакций приводит к дихлораминному комплексу. Далее следует стадия

$$[Pt(NH_3)_2(NCl_2H)Cl_3]^+ \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_2(NCl_2)Cl_3] + H^+.$$

Превращение аминов в хлорамины — обратимый процесс. Примером обратимости может служить следующая реакция:

$$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 + 2Cl_2 \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4(NCl_2)Cl]Cl_2 + 3HCl.$$

М. Ципприх с сотрудниками выполнили рентгеноструктурный анализ комплекса $[Pt(NH_3)_3(NCl_2)_2Cl]Cl$ и показали, что координированная дихлорамидная группа имеет пирамидальную конфигурацию:

$$\left[\begin{array}{c} N(Cl)(Cl) \\ | \\ NH_3 \diagdown \quad \diagup NH_3 \\ Pt \\ NH_3 \diagup \quad | \quad \diagdown N(Cl)(Cl) \\ Cl \end{array}\right]^+.$$

Установлено, что атомы хлора в дихлорамидной группе довольно легко обмениваются с хлоридными ионами.

А. В. Бабаевой и Э. Я. Ханановой удалось получить хлораминный комплекс палладия $[PdEn(NH_2CH_2CH_2NClH)Cl_2]Cl_2$.

Наличие взаимосвязи между кислотными свойствами и способностью аминокомплексов к хлорированию позволило Ю. Н. Кукушкину предположить, что амины должны превращаться в хлорамины также в соединениях Au(III) и Os(IV). Совместно с Л. И. Данилиной им было установлено, что при взаимодействии хлора с $[AuEn_2]Cl_3$ в воде получается комплекс $[Au(NClHCH_2CH_2NClH)Cl_2]Cl$.

При взаимодействии аммиачных комплексов Pt(IV) с хлором не удается остановить реакцию на стадии образования монохлораминных комплексов. И. И. Черняев, Г. С. Муравейская и Л. С. Кораблина показали, что такие комплексы получаются при действии соляной кислоты на нитросоединения. Например, при взаимодействии соляной кислоты с $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ получается комплекс $[Pt(NH_3)(NH_2Cl)(NO_2)Cl_3]$.

Имеется сообщение об образовании монохлораминных комплексов $[Ir(NH_3)_5(NH_2Cl)]^{3+}$ и $[Rh(NH_3)_5(NH_2Cl)]^{3+}$ при взаимодействии соляной кислоты с азидными комплексами Ir и Rh $[Ir(NH_3)_5N_3]^{2+}$ и $[Rh(NH_3)_5N_3]^{2+}$. Считают, что в кислой среде эти комплексы превращаются в нитреновые по уравнению

$$[M(NH_3)_5N_3]^{2+} + H^+ \longrightarrow [M(NH_3)_5NH]^{3+} + N_2,$$

далее при взаимодействии нитренового комплекса с соляной кислотой образуется монохлораминный комплекс

$$[M(NH_3)_5NH]^{3+} + HCl \longrightarrow [M(NH_3)_5(NH_2Cl)]^{3+}.$$

В лаборатории автора получены данные о том, что сульфаминатный анион $NH_2SO_3^-$, координированный к Pt(II) посредством атома азота при взаимодействии с хлором способен превращаться в хлораминное производное $NHClSO_3^-$. Pt(II) при этом окисляется до Pt(IV). Известно, что свободный анион $NH_2SO_3^-$ при взаимодействии с HClO переходит в $NHClSO_3^-$ и $NCl_2SO_3^-$. Эти хлораминные производные как в свободном состоянии, так и в координированном легко гидролизуются с образованием SO_4^{2-}, а также аммиака или хлорамина в зависимости от условий реакции.

7.4. ОКИСЛЕНИЕ АМИНОВ

Как уже было сказано, при взаимодействии хлора с аминокомплексами Pt(IV) в водных растворах при температуре кипящей водяной бани происходит окисление внутрисферных аминов, в результате которого они удаляются из комплекса. Интересно, что это окисление связано с одновременным «выталкиванием» из внутренней сферы комплекса лиганда, находящегося в *транс*-положении к окисляющемуся. Таким образом, из комплексов

транс-$[PtA_4Cl_2]Cl_2$, где A — аммиак или алифатический амин, получаются комплексы *транс*-$[PtA_2Cl_4]$.

Впервые явление «миграции» лиганда в *транс*-положении к окисляющемуся было обнаружено И. И. Черняевым и В. И. Горемыкиным. Они показали это на примере окисления хлором или бромом гидроксиламина в комплексе Pt(II). Было четко установлено, что окисление гидроксиламина (а также сульфитного лиганда) связано с одновременным удалением из комплекса лиганда, находящегося в *транс*-положении. Окисление Pt(II) до Pt(IV) происходит лишь после этого.

Дж. Р. Пиарс с сотрудниками выявили интересное поведение внутрисферного аммиака в комплексе Ru(III). Они показали, что комплекс $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, введенный в цеолиты, при температуре около 180 °C в атмосфере кислорода превращается в нитрозильное соединение. Таким образом, в данных условиях внутрисферный аммиак окисляется кислородом до NO.

Изучено окисление внутрисферного аммиака в комплексе $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ оксидом азота. Установлено, что в щелочной среде в водном растворе протекает реакция

$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + NO + OH^- \longrightarrow [Ru(NH_3)_5N_2]^{2+} + 2H_2O.$$

Осуществлено окисление внутрисферного гидразина пероксидом водорода. Установлено, что при взаимодействии комплекса $K_3[Mo(CN)_5(N_2H_4)_2]\cdot 2H_2O$ с пероксидом водорода при наличии в растворе цианида калия внутрисферные молекулы гидразина окисляются до азота с образованием $K_4[Mo(CN)_6N_2]\cdot 3H_2O$.

В присутствии окислителей может окисляться алкильная группа при донорном атоме азота с разрывом связи N—C, например, осуществлена реакция:

$$\left[\frac{Ni}{2}\ (\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-CH(R)CO}_2\text{Et})\right] \xrightarrow{O_2} \left[\frac{Ni}{2}\ (\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-H})\right].$$

Процесс такого же типа протекает в комплексе Co(III):

$$\frac{Co}{3}(NH_2CH_2CH_2NH\text{-}CH_2CH_2OH) \xrightarrow{O_2} \frac{Co}{3}(NH_2CH_2CH_2NH_2)$$

7.5. НИТРОЗИРОВАНИЕ АМИНОВ

Хорошо известно, что при нитрозировании свободных первичных аминов образуются неустойчивые диазосоединения, которые разлагаются с образованием спирта и выделением азота, а вто-

ричные амины образуют устойчивые диазосоединения:

$$R{-}NH_2 \xrightarrow{ONOH} R{-}OH + N_2;$$

$$\underset{\substack{|\\R}}{R{-}NH} \xrightarrow[-H_2O]{ONOH} \underset{\substack{|\\R}}{R{-}NNO}.$$

И. И. Черняев с сотрудниками установили, что координированные первичные амины в реакции нитрозирования проявляют свойства вторичных аминов. Например, взаимодействие комплекса $[PtEn(C_3H_7NH_2)NO_2Cl_2]Cl$ с азотистой кислотой протекает в соответствии с уравнением

$$[PtEn(C_3H_7NH_2)NO_2Cl_2]Cl + HNO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [PtEn(C_3H_7NNO)NO_2Cl_2] + HCl + H_2O.$$

Первоначально образующийся лиганд C_3H_7NHNO отщепляет протон и превращается в анион $C_3H_7NNO^-$.

В комплексе $[PtEn_3]Cl_4$ нитрозированию подвергаются все три внутрисферные молекулы этилендиамина. В результате многочисленных исследований было установлено, что, как и при хлорировании, происходит нитрозирование амина, обладающего наибольшей подвижностью протонов.

Как и реакция превращения внутрисферных аминов в хлорамины, нитрозирование внутрисферных первичных аминов обратимо — при действии на нитрозокомплексы соляной кислотой образуются исходные аминокомплексы. Денитрозирование оптически активного нитрозопроизводного *трис*-этилендиаминового комплекса $(+)[PtEn(NH_2CH_2CH_2NNO)_2]Cl(ClO_4)$ приводит к исходному комплексу $(-)[PtEn_3]Cl_4$ с сохранением величины оптического вращения. Это означает, что при нитрозировании и денитрозировании этих комплексов не происходит ни разрыва связей Pt—N, ни сдвига хелатных циклов. То и другое должно было бы привести к рацемизации или изомеризации комплекса в зеркальный антипод.

В. А. Фриман [1] пронитрозировал обе аминогруппы этилендиамина в комплексе $[Pt(Bipy)EnCl_2]^{2+}$ посредством KNO_2 в водном растворе и выполнил рентгеноструктурный анализ получающегося комплекса $[PtBipy(ONNCH_2CH_2NNO)ClNO_2)]$.

7.6. АЦИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ

Известно, что амины легко взаимодействуют с галогенангидридами карбоновых кислот с образованием соответствующих амидов. Для этой цели чаще всего используют хлорангидриды, как наиболее реакционноспособные и обеспечивающие быстрое протекание реакции и высокий выход продуктов. Схема реакции ацилирования аминов с образованием амидов:

$$RCOCl + 2NH_2R' \longrightarrow RCONHR' + R'NH_2 \cdot HCl.$$

Работы по ацилированию координированных аминов в литературе почти отсутствуют. В лаборатории автора изучено взаимодействие комплекса $[Rh(CO)_2ACl]$, где A — аммиак и метиламин, с ацетилхлоридом. Реакцию проводили действием ацетилхлорида на комплексы, находящиеся в твердом состоянии. При комнатной температуре протекала реакция окислительного присоединения:

$$2[Rh(CO)_2NH_3Cl] + 2CH_3COCl \longrightarrow 2[Rh(CO)_2(NH_3)(CH_3CO)Cl_2] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Rh(CO)_2(NH_3)Cl_2]_2 + 2CO + C_2H_6.$$

При нагревании реакция окислительного присоединения сопровождается превращением внутрисферных аминов в соответствующие амиды карбоновых кислот. В результате образуются соединения Rh(III) следующей структуры:

[структурная формула: [(CO)(Cl)(A)Rh(Cl)Rh(A)(CO)(Cl)(Cl)]Cl]

где *A* — ацетамид и *N*-метилацетамид.

7.7. КОНДЕНСАЦИЯ ВНУТРИСФЕРНЫХ АМИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

Известно довольно много работ, посвященных изучению взаимодействия внутрисферных аминов с альдегидами и кетонами с образованием оснований Шиффа. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в комплексе стабилизируются такие основания Шиффа, которые крайне неустойчивы в свободном состоянии. Так П. Пфейффер получил имид салицилового альдегида в составе комплексов Zn(II), Cu(II) и Ni(II). Как известно, в свободном состоянии имид салицилового альдегида неустойчив и не может быть синтезирован. Н. Ф. Куртис с сотрудниками выполнили большой цикл исследований по взаимодействию аминокомплексов Ni(II) и Cu(II) с ацетоном и алифатическими аминами. Они установили, что реакция конденсации протекает сравнительно легко, но на этом не заканчивается. Образующиеся вначале комплексы с основаниями Шиффа подвергаются внутрикомплексной перегруппировке с образованием макроциклического лиганда (см. раздел 2.7). В работах И. П. Эванса с сотрудниками, выполненных в середине 70-х годов, было установлено, что реакция конденсации внутрисферных аминов с дикетонами катализируется основаниями. Комплекс Ru(III) $[Ru(NH_3)_4Dim]^{3+}$, о котором шла речь ранее, был получен взаимодействием $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ с диацетилом в щелочной

среде. Считают, что механизм его образования следующий:

$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} \overset{OH^-}{\rightleftarrows} [Ru(NH_3)_5\bar{N}H_2]^{2+} + H_2O;$$

$$[Ru(NH_3)_5\bar{N}H_2]^{2+} + CH_3-C(=O)-C(=O)-CH_3 \longrightarrow \left[(NH_3)_5Ru-NH_2-C(CH_3)(O^-)-C(=O)-CH_3\right]^{2+}$$

$$\Big\Downarrow OH^-$$

$$\left[(NH_3)_4Ru\langle NH_2-C(CH_3)(O^-)-C(CH_3)(O^-)-NH_2\rangle\right]^{+} \longleftarrow \left[(NH_3)_4Ru\langle NH_2-C(CH_3)(O^-)-C(=O)CH_3;\ \bar{N}H_2\rangle\right]^{+}$$

$$\Big\downarrow 2H^+$$

$$\left[(NH_3)_4Ru\langle NH_2-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-NH_2\rangle\right]^{3+} \longrightarrow \left[(NH_3)_4Ru\langle NH=C(CH_3)-C(CH_3)=NH\rangle\right]^{3+} + 2H_2O.$$

Из этой схемы понятна каталитическая роль оснований. Реакции конденсации аминокомплексов с альдегидами и кетонами обычно проводят в щелочной среде.

Аналогично рутениевому комплексу $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ с диацетилом реагирует осмиевый аналог $[Os(NH_3)_6]^{3+}$. Установлено, что ацетилацетон и трифторацетилацетон конденсируются с $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ с образованием комплексов

$$\left[(NH_3)_4Pt\langle HN=C(CH_3)-CH-C(CH_3)=NH\rangle\right]^{3+};\quad \left[(NH_3)_4Pt\langle HN=C(CH_3)-CH-C(CF_3)=NH\rangle\right]^{3+}.$$

Комплексы $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[PtEn_3]Cl_4$ и $[AuEn_2]Cl_3$ реагируют с β-дикетонами в водных щелочных растворах с образованием одного или двух β-дииминатных колец. Число хелатных колец зависит от условий проведения реакции. Взаимодействием комплексов типа $M(CO)_5NH_3$ (где M = Cr, W) с ацетоном и циклогексаном в присутствии каталитических количеств оснований (например, $KOCH_3$) получены кетоиминные соединения $M(CO)_5L$, где $L - NH{=}CMe_2$, $NH{=}C_6H_{10}$. Образующийся в таких же условиях кетоиминный комплекс молибдена диспропорционирует на $Mo(CO)_6$ и $Mo(CO)_4(NH{=}CMe_2)_2$.

Анилиновый комплекс палладия *транс*-$[Pd(PhNH_2)_2Cl_2]$ реагирует с метилфенилкетоном в соответствии с уравнением

$$\textit{транс-}[Pd(PhNH_2)_2Cl_2] + 2PhMeC{=}O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \textit{транс-}[Pd(PhN{=}CMePh)_2Cl_2] + 2H_2O.$$

Комплекс Pd(II) с производным гидразина также легко вступает в реакцию конденсации с кетонами по уравнению:

$$Cl-Pd(RPhN-NH_2)_2-Cl + R_2'C{=}O \longrightarrow Cl-Pd(RPhN-N{=}CR_2')_2-Cl,$$

где R′ = H, Me, Et, Ph.

Если кетон содержит фенильный радикал, то реакция осложнена процессом циклометаллирования с образованием связи металл — углерод фенильного кольца.

Гидразидокомплексы $[MF(NNH_2)L_2]BF_4$, где M = Mo, W; $L = Ph_2PC_2H_4PPh_2$, легко вступают во взаимодействие с альдегидами и кетонами RR′CO с образованием диазоалкановых или гидразонподобных комплексов $[MF(N{-}N{=}CRR')L_2]$. Необычно для реакций конденсации то, что данная реакция ускоряется следами кислоты.

Осуществлена необычная реакция между анионами кетокарбоксильных кислот и аммиаком, находящимися во внутренней сфере комплекса $[Co(NH_3)_5OOCC(O)R]^{2+}$ [2]. В щелочной среде из этих двух лигандов образуются хелатно связанные имины $NH{=}CRCOO^-$. Реакция может быть записана в виде уравнения

$$\left[(NH_3)_4Co\langle NH_3;\ O-C(=O)-C(=O)-R\rangle\right]^{2+} \longrightarrow \left[(NH_3)_4Co\langle NH=C(R)-C(=O)-O\rangle\right]^{2+} + H_2O.$$

Данные иминокомплексы в депротонированной форме алкилируются по атому азота посредством R′X = MeI, $PhCH_2Br$, $CH{=}CHBr$ с образованием соответствующих комплексов типа $[(NH_3)_4\overline{CoNR'{=}C(R)COO}]^{2+}$. При взаимодействии комплексов $[(NH_3)_4\overline{CoNH{=}C(R)COO}]^{2+}$ с BH_4^- в среде карбонатного буфера происходит восстановление иминной группы с образованием соответствующих α-аминокислот $[(NH_3)_4\overline{CoNH_2CH(R)COO}]^{2+}$.

Аналогичный цикл внутримолекулярных реакций был осуществлен на триэтилентетраминовом комплексе с аминоацетальдегидом:

Подобно аминоацетальдегиду ведет себя внутрисферный аминоацетон.

7.8. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИНОВ И АЛЬДИМИНОВ

Первое окислительное дегидрирование внутрисферного амина было осуществлено Ю. Н. Кукушкиным и Ю. С. Варшавским в 1966 г. Они установили, что при взаимодействии комплекса $[PtPyEnCl_3]^+$ с хлором в водном растворе осуществляется реакция

$$[PtPy(NH_2CH_2CH_2NH_2)Cl_3]Cl + Cl_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [PtPy(NH_2CH_2CH{=}NH)Cl_3]Cl + 2HCl.$$

Продукт реакции получен с довольно большим выходом ($\sim$50%). Восстановление этого комплекса гидразинхлоридом приводит к $[PtPy(NH_2CH_2CH{=}NH)Cl]Cl$.

Вслед за этим Ф. Басоло с сотрудниками осуществили окислительное дегидрирование иодом внутрисферных молекул этилендиамина в комплексе $[RuEn_3]^{2+}$. В дегидрирование вовлекались оба конца молекулы этилендиамина:

$$[RuEn_2(NH_2CH_2CH_2NH_2)]^{2+} + 2I_2 \longrightarrow [RuEn_2(NH{=}CHCH{=}NH)]^{2+} + 4HI.$$

К аналогичному заключению пришли Д. Ф. Махони и Дж. Биатти. По их данным координированный этилендиамин в комплексе $[RuPhen_2(NH_2CH_2CH_2NH_2)]^{2+}$ легко подвергается окислительному дегидрированию под действием гипохлорита натрия, в результате которого образуется дииминный комплекс $[RuPhen_2(NH{=}CHCH{=}NH)]^{2+}$.

Установлено, что окислительное дегидрирование этилендиамина происходит в комплексе железа (III) $[FeEn(CN)_4]^-$. В щелочной среде в присутствии окислителей комплекс восстанавливается, а внутрисферный этилендиамин дегидрируется с образованием одной или двух иминогрупп. Препаративно выделено и исследовано соединение $Na_2[Fe(HN{=}CHCH{=}NH)(CN)_4]$. Показано также, что в комплексах железа окислительному дегидрированию подвергаются *N*-замещенные 1,2-этилендиамины.

Большое число аминокомплексов рутения(II), например $[Ru(Bipy)_2En]^{2+}$, было превращено в дииминовые комплексы электрохимическим путем или окислением церием(IV). Авторы этих исследований отводят важную роль процессу окисления центрального атома. Они считают, что первой стадией окислительного дегидрирования лигандов является окисление Ru(II) до Ru(III), а затем следует превращение аминов в альдимины.

Окислительное дегидрирование органических аминов может протекать и под действием кислорода воздуха. Так, осуществлена реакция:

$$\xrightarrow{1/2O_2} \qquad + H_2O.$$

Эдкок и сотрудники [3] окислили пероксидом водорода и электрохимически амины А в комплексах типа $[RuTpy(Bipy)A]^{2+}$, где А — изопропиламин, циклогексиламин, α-метилбензиламин. Они установили, что на первой стадии происходит необратимое окисление аминов до соответствующих иминов, например

$$[Ru(Tpy)(Bipy)(NH_2CHMe_2)]^{2+} \xrightarrow{-2e} [Ru(Tpy)(Bipy)(NH{=}CMe_2)]^{2+} + 2H^+,$$

а вслед за этим — двухэлектронное окисление центрального иона с отщеплением протона от имина

$$[Ru(Tpy)(Bipy)(NH{=}CMe_2)]^{2+} \underset{}{\overset{-2e}{\rightleftarrows}} [Ru(Tpy)(Bipy)(N{=}CMe_2)]^{3+} + H^+.$$

Окислительное дегидрирование азотной кислотой этилендиаминового фрагмента осуществлено в макроциклическом лиганде комплекса никеля(II)

$$\xrightarrow{HNO_3} \qquad \xrightarrow{HNO_3}$$

Аналогичные реакции с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха были проведены для комплексов железа(II) с таким же макроциклическим лигандом.

Альдимины также могут подвергаться окислительному дегидрированию. Продуктами реакции при этом являются нитрилы. Так, комплекс $[Pt(NH_3)_2(NCl_2)(NO_2)_2Cl]$ растворим в ацетальдегиде. Это было использовано для превращения аммиака в соответствующий альдимин. Однако при наличии в комплексе хлораминного хлора, который является окислителем, реакция не останавливается на образовании альдимина, а идет дальше. Дихлорамидный лиганд, отдав хлор, превращается в аммиак:

$$[Pt(NH_3)_2(NCl_2)(NO_2)_2Cl] + CH_3CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Pt(NCCH_3)(NH_3)_2(NO_2)_2Cl]Cl + HClO.$$

В щелочной среде комплекс $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ реагирует с ароматическими, а также алифатическими альдегидами, образуя $[Ru(NH_3)_5(NCR)]^{2+}$. В инертной атмосфере в реакции получается эквимолярная смесь нитрильного и иминного комплексов Ru(II). В присутствии O_2 или H_2O_2 иминный комплекс количественно превращается в нитрильный. Вероятно, в окислительном дегидрировании иминного лиганда участвует Ru(III), восстанавливаясь в Ru(II).

Химическим и электрохимическим окислением иона $[Ru(Bipy)_2(NH_2CH_2R)_2]^{2+}$, где NH_2CH_2R — аллиламин, бензиламин, *н*-бутиламин, осуществлено дегидрирование внутрисферных аминов с образованием биснитрильных комплексов $[Ru(Bipy)_2(N{\equiv}CR)_2]^{3+}$. Реакция протекает через предварительное окисление Ru(II) до Ru(III), затем следует ряд ступеней дегидрирования, в процессе которых образуются иминные интермедиаты.

Окислительным дегидрированием метиламинный комплекс $[Ru(NH_2CH_3)_6]^{2+}$ превращен в цианидный $[Ru(CN)_6]^{4-}$. Реакцию проводили барботированием воздуха через раствор аминокомплекса. Координация метиламина к иону Ru(II) резко облегчает процесс дегидрирования. Осуществлено также окислительное дегидрирование метиламина в комплексе $[Ru(NH_3)_5NH_2CH_3]^{2+}$. В процессе дегидрирования образуется комплекс $[Ru(NH_3)_5NCH]^{2+}$, который отщепляет протон и перестраивается в $[Ru(NH_3)_5CN]^+$. Показано, что координированный бензиламин в комплексе $[Ru(NH_3)_5(NH_2CH_2Ph)]^{3+}$ вследствие окислительного дегидрирования превращается в бензонитрил с образованием $[Ru(NH_3)_5(NCPh)]^{3+}$. Окислительное дегидрирование циклогексиламина $C_6H_{11}NH_2$ в комплексе такого типа останавливается на стадии образования иминного соединения $C_6H_{10}NH$.

Необычное превращение внутрисферных α-гидроксиламиноксимов

$$R{-}C({=}NOH){-}C(CH_3)_2{-}NHOH, \quad \text{где } R{=}H,\ CH_3,\ C_6H_5,$$

было осуществлено Дьяченко с соавторами [4], которые установили, что образующийся первоначально комплекс кобальта(II) подвергается дегидрированию по атому азота гидроксиламинной группы:

$$[Co^{2+}(\text{HO–N=C(R)–C(CH}_3)_2\text{–N(H)–OH})_2] \longrightarrow [Co^{2+}(\text{HO–N=C(R)–C(CH}_3)_2\text{–N–}\bar{O})_2] + 2H.$$

Вслед за дегидрированием происходит окисление Co(II) до Co(III). Не исключено, что дегидрирование также протекает при участии окислителя. Работы Дьяченко по внутрисферному дегидрированию α-гидроксиламиноксимов имели продолжение на комплексах Ni(II) [5], Pd(II), [6] и Rh(III) [7, 8].

7.9. ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИНОВ В АМИДИНЫ

Известно, что взаимодействие аминов с органическими нитрилами приводит к образованию амидинов:

$$RC{\equiv}N + NH_2R' \rightleftharpoons RC({=}NH){-}NHR'$$

Образование внутрисферных амидинов из нитрильных комплексов и свободных аминов изучено на большом числе различных комплексов (см. гл. 8), однако информация об образовании амидинов из аминных комплексов и свободных нитрилов практически отсутствует. Имеется несколько работ, в которых исследовано образование амидинов из нитрилов и аминов, находящихся во внутренней сфере одного и того же комплекса. Так, установлено, что в нейтральном или слабощелочном растворе комплекс *цис*-$[CoEn(NH_2CH_2CN)Cl]^{2+}$ подвергается превращению, в котором аминогруппа этилендиамина взаимодействует с нитрильной группой лиганда NH_2CH_2CN, координированного к металлу аминогруппой. В результате внутри комплекса образуется тридентатный лиганд

$$H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2\ (\text{Co})\ \cdots\ NH_2{-}CH_2{-}CN \longrightarrow H_2N{-}CH_2CH_2{-}N{=}C(NH_2){-}CH_2{-}NH_2\ (\text{Co})$$

7.10. ПРЕВРАЩЕНИЕ АММИАКА В СУЛЬФАМИНАТНЫЙ ИОН

Установлено, что комплекс $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ в водном растворе в присутствии кислорода при взаимодействии с ионами $S_2O_3^{2-}$ или SPO_3^{3-} превращается в сульфаминатное соединение $[Ru(NH_3)_5(NH_2SO_3)]^{2+}$. Это же соединение получается, если в качестве серосодержащего реагента взять HSO_3^-, однако в данном случае реакция идет с гораздо меньшей скоростью и с меньшим выходом конечного продукта. Она протекает в щелочной среде. Считают, что первой стадией превращения аммиака в сульфаминатный ион является образование амидокомплекса $[Ru(NH_3)_5NH_2]^{2+}$, далее ионы $S_2O_3^{2-}$ или SPO_3^{3-} передают атом серы амидному лиганду:

$$Ru{-}\overset{H}{\underset{H}{N}}{:} + {:}\ddot{S}{:}B \longrightarrow Ru{-}\overset{H}{\underset{H}{N}}{:}\ddot{S}{:} + {:}B.$$

Молекулярный кислород окисляет серу в интермедиате с образованием внутрисферного сульфаминатного иона.

Имеется сообщение Ф. Басоло и Т. В. Вивера о том, что нитреновые комплексы $[Ir(NH_3)_5NH]^{3+}$ и $[Rh(NH_3)_5NH]^{3+}$ взаимодействуют с гидросульфитным ионом с образованием сульфаминатных комплексов, например:

$$[Ir(NH_3)_5NH]^{3+} + HSO_3^- \longrightarrow [Ir(NH_3)_5(NH_2SO_3)]^{2+}.$$

7.11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНУТРИСФЕРНОГО АМИНА С РОДАНИДНЫМ ИОНОМ

Термогравиметрические исследования показали, что если комплексы типа *цис-* или *транс-*$[PtA_2(SCN_2)_2]$ содержат лиганды A, являющиеся аммиаком, первичным или вторичным амином, то на кривых ДТА проявляются характерные спаренные эндо-экзотермические пики. Эндотермические пики соответствуют плавлению комплексов, а экзотермические были связаны с межмолекулярным взаимодействием координированного амина и роданидной группы. Известно, что аммиак и алифатические амины присоединяются к эфирам изороданистоводородной кислоты с образованием замещенных тиомочевины:

$$RNCS + R'NH_2 \longrightarrow RNHC(S)NHR'.$$

Обычно такие реакции даже при комнатных температурах протекают количественно. Производные роданистой кислоты реагируют с аминогруппами, если имеются условия для образования циклических продуктов:

$$\begin{array}{l} R{-}CH{-}SCN \\ \quad | \\ \quad CH_2{-}NH_2 \end{array} \longrightarrow \text{R-замещённый цикл (S, NH)}{>}C{=}NH.$$

Ю. Н. Кукушкин и Л. В. Врублевская предположили, что твердофазное нагревание роданидных комплексов платины(II), содержащих аммиак и алифатические амины (первичные или вторичные), приводит к подобным превращениям внутрисферных лигандов. По стерическим соображениям взаимодействовать должны лиганды соседних комплексов с образованием мостиковых производных изотиомочевины, например, по схеме:

$$(NH_2CH_2CH_2NH_2)Pt(S{-}C{\equiv}N)_2 + (N{\equiv}C{-}S)_2Pt(NH_2CH_2CH_2NH_2) \longrightarrow$$
$$(NH_2CH_2CH_2NH)Pt(S{-}C{\equiv}N)(S{-}C{=}NH)\;\;HN{=}C{-}S{-}Pt(N{\equiv}C{-}S)(NHCH_2CH_2NH_2)$$
(мостиковые связи: $S{-}C{=}NH \ldots NH{-}$ и $NH{-}C(=NH){-}S$)

Превращения такого типа обусловливают появление экзотермических пиков на кривых ДТА термограмм и появление новых полос поглощения в ИК-спектрах в области 1500—1700 $см^{-1}$.

Известно, что при взаимодействии этиленимина с тиоцианатным ионом происходит образование 2-роданоэтиламина $NH_2CH_2CH_2SCN$. В кислой среде раскрытие этилениминового цикла происходит настолько быстро, что на данной реакции основан метод его количественного определения. В. Б. Украинцев установил, что при взаимодействии тетраэтилениминового комплекса никеля $[NiEi_4](NCS)_2$, где Ei — этиленимин, с тиоцианатом аммония в метаноле происходит внутрисферное раскрытие этилениминовых циклов. Однако реакция на этом не останавливается, в комплексе осуществляется роданаминная перегруппировка с образованием 2-аминотиазолина в соответствии со схемой

$$\begin{array}{l} CH_2{-}S{-}C{\equiv}N \\ | \\ CH_2{-}NH_2 \end{array} \longrightarrow \text{цикл (S, NH)}{>}C{=}NH \longrightarrow \text{цикл (S, N=)}{>}C{-}NH_2.$$

Интересно, что при взаимодействии 2-аминотиазолина с $[PtCl_4]^{2-}$ и $[Pd_2Cl_6]^{2-}$ в щелочной среде происходит раскрытие его цикла с образованием комплексов, содержащих лиганд $HSCH_2CH_2NHC{\equiv}N$.

7.12. ВНЕДРЕНИЕ В СВЯЗЬ МЕТАЛЛ — АМИН

В данном разделе изложен материал, относящийся к реакциям внедрения в связь главным образом по формальному признаку, с учетом лишь исходного вещества и продукта реакции. Механизм таких реакций часто бывает весьма сложным.

Имеющиеся в литературе фактические данные касаются не столько внедрения в связь металл — амин, сколько в связь металл — амид.

Показано, что различного типа полярные молекулы AB внедряются в связь металл — азот в соединениях $L_nM—NR_2$, где M=Ti, Zr, Hf; R — алкил. В качестве соединений с полярными молекулами были взяты PhNCO, PhNCS, MeNCS, $C_6H_{11}NCNC_6H_{11}$, $MeO_2C—C{\equiv}C—CO_2Me$, CO_2, CS_2, $CH_2{=}CHCN$ и др. Установлено, что реакции протекают в соответствии со схемой

$$L_nM—NR_2 + AB \longrightarrow L_nM—AB—NR_2.$$

Вольфрамовый и молибденовые комплексы $M_2Me_2(NEt_2)_4$ и $M_2Me_2(NMe_2)_4$, где M=W, Mo, реагируют с CO_2 с образованием карбаматных соединений $M_2Me_2(O_2CNEt_2)_4$, а также $M_2Me_2(O_2CNMe_2)_4$. Подобным же образом получаются карбаматные соединения $W_2(O_2CNEt_2)_6$ из $W(NEt_2)_6$ и $Mo_2(CH_2SiMe_3)_2(O_2CNMe_2)_4$ из $Mo_2(CH_2SiMe_3)_2(NMe_2)_4$.

Оксид углерода внедряется в связь никель — амидогруппа. Эта стадия зафиксирована в процессе окислительного присоединения хлорамина R_2NCl к тетракарбонилу никеля:

$$R_2NCl + Ni(CO)_4 \longrightarrow R_2N—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ni}}(CO)_4 \longrightarrow R_2N—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ni}}(CO)_3.$$

При взаимодействии $KNi(NPh_2)_3$ с оксидом углерода образуется тетрафенилтиомочевина. В процессе реакции Ni(II) восстанавливается до металлического:

$$KNi(NPh_2)_3 + CO \longrightarrow Ni^0 + KNPh_2 + (Ph_2N)_2CO.$$

Сокольский с сотрудниками [9] тщательно изучили реакцию окислительного карбонилирования аминов с использованием соединений Cu(II):

$$2R'R''NH + CO + 2Cu^{2+} \longrightarrow R'R''NC(O)NR'R'' + 2Cu^+ + 2H^+.$$

Считают, что лимитирующая стадия этой реакции — образование карбомоильного комплекса $[Cu^{2+}(\bar{C}ONR'R'')]$:

$$\overset{+}{Cu}CO + \overset{2+}{Cu}NHR'R'' \longrightarrow [\overset{+}{Cu}CO\cdot\overset{2+}{Cu}NHR'R''] \longrightarrow [\overset{2+}{Cu}CONR'R'']^+ + Cu^+ + H^+.$$

Затем карбомоильный комплекс взаимодействует со второй молекулой $Cu^{2+}NHR'R''$ с образованием *N,N'*-замещенной мочевины.

$$[\overset{2+}{Cu}CONR'R'']^+ + \overset{2+}{Cu}NHR'R'' \longrightarrow R'R''NC(O)NR'R'' + 2Cu^+ + H^+.$$

Установлено, что такие реакции активируются соединениями Pd(II). Считают, что он активирует молекулу CO, а Cu(II) ускоряет окислительно-восстановительный распад промежуточных карбонильных и карбомоильных комплексов: Pd(II).

В схематичном виде без указания других лигандов механизм процесса записывают следующим образом:

$$Pd^{2+} + CO \rightleftharpoons \overset{2+}{Pd}CO;$$

$$\overset{2+}{Pd}CO + RNH_2 \rightleftharpoons \overset{2+}{Pd}CONHR + H^+;$$

$$\overset{2+}{Pd}CONHR + \overset{2+}{Cu}NH_2R \longrightarrow [\overset{2+}{Pd}CONHR\cdot\overset{2+}{Cu}NH_2R] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Pd^+ + Cu^+ + (RNH)_2CO + H^+;$$

$$Pd^+ + Cu^{2+} \longrightarrow Pd^{2+} + Cu^+$$

7.13. АММОНОЛИЗ ВНУТРИСФЕРНОГО ЭФИРА

Автору известна лишь одна работа, в которой осуществлен аммонолиз координированным амином сложного эфира. Для исследования был взят комплекс Co(III) с эфиром глицина $[Co(NH_3)_5(NH_2CH_2CO_2C_2H_5)]Br_3$. Аминогруппа закрепляла эфир во внутренней сфере комплекса и способствовала установлению контакта между двумя координированными лигандами. Реакцию проводили в щелочной среде. Ее механизм представляют следующим образом:

$$(NH_3)_4\overset{3+}{Co}\langle^{NH_2—CH_2—C(=O)—O—C_2H_5}_{NH_3} \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} (NH_3)_4\overset{3+}{Co}\langle^{NH_2—CH_2—C(=O)—OC_2H_5}_{\bar{N}H_2} + H_2O.$$

$$\Downarrow\Uparrow$$

$$H_2O + (NH_3)_4\overset{3+}{Co}\langle^{NH_2—CH_2—C(O^-)(OC_2H_5)}_{\underline{N}H} \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} (NH_3)_4\overset{3+}{Co}\langle^{NH_2—CH_2—C(O^-)(OC_2H_5)}_{NH_2}$$

$$\downarrow$$

$$(NH_3)_4\overset{2+}{Co}\langle^{NH_2—CH_2—C(O^-)(OC_2H_5)}_{NH} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} (NH_3)_4\overset{2+}{Co}\langle^{NH_2—CH_2—C(=O)}_{NH} + C_2H_5OH + OH^-.$$

7.14. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННОГО ЭТИЛЕНИМИНА

Большинство химических превращений, характерных для этиленимина $HN—CH_2—CH_2$ (цикл), связаны с раскрытием трехчленного цикла. Поэтому его реакционная способность имеет ярковыраженную специфику, отличную от других аминов. Считают, что необходимое условие раскрытия этилениминового цикла — образование интермедиата с каким-либо электрофильным реагентом: протоном, кислотой Льюиса и т. п. Энергия протониро-

вания этиленимина равна 725±8 кДж/моль. Как известно, протонирование алифатических аминов приводит к уменьшению отрицательного эффективного заряда на атоме азота и увеличению эффективного положительного заряда на соседнем атоме углерода. На основании квантово-химических расчетов установлено, что аналогичная ситуация имеет место и для протонированного этиленимина. При этом происходят существенное ослабление и увеличение длины связи углерод — азот, в то время как длина связи углерод — углерод практически не изменяется.

Принципиально при взаимодействии этиленимина с протоном возможно как сохранение цикла $H_2\overset{+}{N}CH_2CH_2$, так и образование линейной карбкатионной структуры $H_2NCH_2CH_2^+$. Теоретические и экспериментальные данные показывают, что циклическая структура протонированного этиленимина устойчивее карбкатионной. Установлено, что переход карбкатионной структуры в циклическую, хотя и требует преодоления энергетического барьера в 63 кДж/моль, однако дает выигрыш в энергии в 188 кДж/моль. Эти данные указывают на то, что циклическая протонированная форма этиленимина достаточно устойчива и для преодоления энергетического барьера, приводящего к раскрытию протоиированного цикла, требуется соответствующая энергия. Теоретические расчеты маршрутов протекания реакций этиленимина и экспериментальные данные показывают, что присутствие в реакционной смеси нуклеофила приводит к снижению энергии активации раскрытия цикла в протонированном этиленимине.

Химические свойства этиленимина и его производных (азиридинов) довольно хорошо изучены и описаны в монографиях [10, 11].

Комплексиые соедииеиия этилеиимииа. Первое сообщение о синтезе этиленимина HNC_2CH_2 было опубликовано С. Габриэлем в 1888 г., и с тех пор его химия привлекает постоянное внимание исследователей. Это связано с тем, что этиленимин и азиридины находят широкое применение в разиообразных отраслях науки и техники, сельского хозяйства и медицины.

Первые исследования координационных соединений с этиленимином относятся к началу 60-х годов текущего столетия, в которых были выделены и охарактеризованы комплексы Ni(II), Cu(II), Co(III), Mn(II) и Hg(II), а затем и других переходных металлов. Отмечалось, что этилениминовые комплексы этих ионов металлов устойчивы в твердом виде, а комплексы с Ag(I), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) неустойчивы. Установлено, что в растворах ионы Ag(I) и Cu(I) катализируют полимеризацию этиленимина. Максимальные координационные числа комплексов с этиленимином, как правило, те же, что и с аммиаком, однако стерический эффект азиридинового кольца в ряде случаев приводит к уменьшению координационного числа.

По таким физико-химическим характеристикам как цвет, устойчивость, дипольные моменты и другие, этилениминовые комплексы мало отличаются от аммиачных.

В ИК-спектрах комплексных соединений этиленимина наблюдается существенный сдвиг в длинноволновую область полос поглощения ν(NH) и в коротковолновую $\nu(CH_2)$ на 10—30 $см^{-1}$ — по сравнению с газообразным этиленимином. Считают, что это указывает на упрочнение связей углерод — углерод и углерод — азот.

При исследовании реакций этиленимина с аминами, катализируемых кислотами Льюиса, было установлено образование комплексов между этиленимином и катализатором. Считают, что эти соединения являются интермедиатами, облегчающими раскрытие трехчленного цикла. Удалось получить соединения этиленимина с $Al(CH_3)_3$, $Al(CH_3)_2Cl$, $Al(CH_3)Cl_2$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BH_3, $B(CH_3)_3$, $B(OCH_3)_3$, $B(OPh)_3$, $B_{10}H_{14}$.

Большинство из них малоустойчивы, за исключением комплексов бора, которые не разлагаются при нагревании до 100 °С и выше. Исследование молекулярной структуры этиленимина в этих комплексах, сравнение их ЯМР-спектров со спектром свободного этиленимина, расчет эффективных зарядов на атомах этилениминового цикла координированного этиленимина указывает на снижение электронной плотности на связи углерод — азот.

Реакции координироваииого этиленимина. Исследований, посвященных выявлению структурных изменений, происходящих с этиленимином при его комплексообразовании с ионами металлов, в литературе нет. Тем не менее, очитают, что координация к ионам металлов приводит к аналогичным изменениям в структуре этиленимина, что и при его протонировании. Отсюда следует ожидать, что при нуклеофильной атаке должно происходить раскрытие цикла координированного этиленимина. Однако вплоть до конца 70-х годов не было выявлено иикаких внутрисферных превращений этиленимина, хотя определенные исследования в этом направлении были проведены. Так, изучение реакционной способности этилениминовых комплексов Rh(III) показало, что координированные молекулы этиленимина не подвергаются раскрытию цикла даже при действии концентрированных растворов кислот HCl, HBr, HI. Обработка комплекса $[Rh(HNCH_2CH_2)_3Cl_3]$ концентрированным раствором бромистоводородной кислоты при 95 °С приводит лишь к замещению хлоридных лигандов и образованию $[Rh(HNCH_2CH_2)_3Br_3]$. При действии HI или KI происходит восстановление Rh(III) до Rh(I) при сохранении этиленимина неизменным во внутренней сфере. По мнению авторов [12], координация с родием приводит к существенной стабилизации этилениминового цикла. Это препятствует как протонированию этиленимина, так и рас-

крытию его цикла при действии таких сильных нуклеофилов как Br^- и I^-.

Реакции термолиза комплексов этиленимина. Г. А. Сытова и И. С. Наметкин с сотрудниками исследовали термическую устойчивость этилениминовых комплексов общей формулы $MCl_2(HNCH_2CH_2)_n$, где $M=Be^{2+}$, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}; $n=2$ или 4, а также соответствующих комплексов Al^{3+}, Ti^{4+}. Было показано, что нагревание данных комплексных соединений приводит к экзотермическому процессу внутрисферного раскрытия этилениминового цикла и полимеризации этиленимина. Установлено, что температура этого процесса на 70—170 °С ниже той, при которой происходит полимеризация этиленимина в свободном состоянии. Термодинамические расчеты, выполненные этими авторами, показывают, что координация этиленимина приводит к повышению энергии напряжения в этилениминовом цикле примерно на 42 кДж/моль.

Однако при изучении термических превращений хлоридных и бромидных комплексов Ni(II) с этиленимином В. Б. Украинцев показал, что в температурном интервале 150—200 °С первой стадией является внутрисферное образование димера этиленимина или более точно — *N*-(β-аминоэтил)этиленимина $NH_2CH_2CH_2NCH_2CH_2$. Процесс сильноэкзотермичен. Полимеризация этиленимина происходит при более высоких температурах и с меньшим экзоэффектом. И. С. Наметкин с сотрудниками изучали реакционную способность этиленимина в координированном состоянии по отношению к аминам, кислотам и основаниям. Было установлено, что при температуре ниже температуры раскрытия трехчленного цикла координированного этиленимина происходят следующие реакции:

$$M\Gamma_m \cdot nHNCH_2CH_2 + nNR_3 \rightleftharpoons M\Gamma_m \cdot nNR_3 + nHNCH_2CH_2;$$

$$M\Gamma_m \cdot nHNCH_2CH_2 + nH\Gamma + \rightleftharpoons M\Gamma_m + n(HNCH_2CH_2 \cdot H\Gamma);$$

$$M\Gamma_m \cdot nHNCH_2CH_2 + mM'OH \rightleftharpoons M(OH)_m + mM'\Gamma + nHNCH_2CH_2,$$

где M — Zn^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, $n=2$ или 4, R — H или алифатический радикал, Г — галогенид-ион, $M'=Li^+$, Na^+, K^+.

В лаборатории этих же исследователей установлено, что при проведении реакций с нуклеофильными реагентами, содержащими активный атом водорода, при температуре больше той, при которой происходит внутрисферное раскрытие этилениминового цикла, имеют место следующие процессы:

$$M\Gamma_m \cdot nHNCH_2CH_2 + HR \xrightarrow{t} M\Gamma_m + nRCH_2CH_2NH_2,$$

где HR — вода, спирты, амины и кислоты.

Отметим, что эти реакции, вероятно, не являются результатом нуклеофильного раскрытия цикла, а представляют собой взаимодействие линейной структурной единицы $-CH_2CH_2NH_2$, образующейся при термолизе координированного этиленимина, с рассмотренными реагентами.

Реакции внутрисферного образования *N*-(β-аминоэтил)этиленимина. Экспериментальные данные, свидетельствующие о внутрисферной димеризации этиленимина с образованием *N*-(β-аминоэтил)этиленимина в комплексах переходных металлов были опубликованы почти одновременно С. Мотсом в США и В. Б. Украинцевым, Ю. Н. Кукушкиным с сотрудниками в СССР. Мотс показал, что при нагревании комплексов $[M(HNCH_2CR_2)_4X_2]$ где M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); $X=Cl^-$, Br^-, I^-, HSO_4^-, $^1/_2SO_4^{2-}$, ClO_4^-, NO_3^-, $HCOO^-$, R—H или алкил C_1—C_4, при 50—65 °С в закрытом сосуде в полярных растворителях (ДМСО, ДФА, CH_3OH и их смесь) приводит к образованию комплексов состава $[M(R_2CCH_2NCR_2CH_2NH_2)_2X_2]$. Выход продуктов реакции не менее 95%. Однако по данным, полученным в лаборатории автора, при нагревании комплекса $[Ni(HNCH_2CH_2)_4X_2]$ в метаноле, наряду с внутрисферной димеризацией этиленимина происходит его полимеризация и образуется $Ni(OH)_2$.

Украинцев и Кукушкин с сотрудниками получили комплексы Ni(II), содержащие во внутренней сфере *N*-(β-аминоэтил)этиленимин, при взаимодействии $NiCl_2$ и $NiBr_2$ с этиленимином в метаноле. Установлено, что направление реакции существенно зависит от концентрации исходных реагентов. При взаимодействии разбавленных растворов, в зависимости от исходного молярного соотношения никель — этиленимин получаются комплексы $Ni(HNCH_2CH_2)_4X_2$ или $[Ni(HNCH_2CH_2)_6]X_2$. Комплексы $Ni(CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2)_2X_2$ или $[Ni(CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2)_2(HNCH_2CH_2)_2]X_2$ образуются при взаимодействии с концентрированными растворами исходных реагентов ($\geqslant 10$ моль/л для $HNCH_2CH_2$, $\geqslant 3$ моль/л для Ni^{2+}). Реакция сильноэкзотермична.

Взаимодействие этилениминовых комплексов никеля(II) с солями аммония. Реакции свободного этиленимина с галогенидами, нитратом и сульфатом аммония происходят быстро. Они сильноэкзотермичны и приводят к полимеризации этиленимина. В. Б. Украинцев изучил взаимодействие тетраэтилениминатов Ni(II) с некоторыми солями аммония в метаноле и установил, что, хотя во всех случаях и происходит раскрытие этилениминового цикла, но полимеризации этиленимина не наблюдается. На направление реакции существенное влияние оказывает при-

рода ацидоиона соли аммония. На первой стадии реакции всегда происходит образование $[Ni(CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$ в соответствии с уравнением:

$$Ni(HNCH_2CH_2)_4^{2+} \xrightarrow{NH_4X} Ni(CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+},$$

где $X = NO_3^-$, $^1/_2SO_4^{2-}$, $^1/_2CO_3^{2-}$, $^1/_2C_2O_4^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-.

При большей нуклеофильности кислотных остатков реакция идет дальше и происходит раскрытие этилениминного цикла в *N*-(β-аминоэтил)этиленимине с образованием *N*-(β-галогенэтил)этилендиамина по реакции:

$$Ni(CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+} \xrightarrow{2NH_4X} Ni(XCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2^{2+} + 2NH_3,$$

где $X = Cl^-$, Br^-, I^-.

N-(β-галогенэтил)этилендиамины в свободном виде крайне неустойчивы и при pH = 6÷9 самопроизвольно полимеризуются. Комплексы $Ni(XCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2X_2$ стабильны, не гигроскопичны и нерастворимы в обычных органических растворителях. В интервале температур 150—200 °C происходит их термолиз и образование дигалогенгидратов пиперазина в соответствии со схемой:

$$Ni(XCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2X_2 \longrightarrow NiX_2 + (HNCH_2CH_2NHCH_2CH_2) \cdot 2HX.$$

Кроме этих продуктов обнаружен также полиэтиленимин.

Реакции аминоалкилирования фенолов, нафтолов и α-аминокислот при взаимодействии с этилениминными комплексами никеля(II). Рассматриваемые в настоящем разделе реакции, по сути дела, аналогичны реакциям с солями аммония. При взаимодействии тетраэтиленимината никеля(II) с фенолами и нафтолами происходит их *O*-аминоалкилирование:

$$Ni(HNCH_2CH_2)_4^{2+} \xrightarrow{ROH} Ni(ROCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2^{2+},$$

где ROH — фенол, *м*- и *п*-крезолы, *м*-, *п*-диметилфенол, *п*-хлорфенол, 1- и 2-нафтол.

Установлено, что реакция также идет в два этапа, т. е. через стадию внутрисферного образования *N*-(β-аминоэтил)этиленимина. Полученные таким путем аминоэфиры фенолов и нафтолов выделены из комплексных соединений как в свободном виде, так и в виде хлоргидратов. Следует отметить, что по данным Л. Клаппа, непосредственное взаимодействие этиленимина с фенолами приводит в основном к полимеризации этиленимина.

Исследования В. Б. Украинцева с сотрудниками показали, что, в отличие от фенолов и нафтолов, взаимодействие комплекса

$Ni(HNCH_2CH_2)_4Cl_2$ с глицином, аспарагиновой и глутаминовой кислотами приводит к *N*-аминоалкилированию α-аминокислот. Аминоалкилированные производные аспарагиновой и глутаминовой кислот удалось выделить при разрушении исходных комплексных соединений диметилглиоксимом. Состав полученных при этом соединений описывается формулой (*I*) в случае аспарагиновой и (*II*) в случае глутаминовой кислот:

$$\left[H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2\underset{|}{C}HCOO^-\ (CH_2COO^-)\right]Cl; \quad \text{I}$$

$$\left[H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2\underset{|}{C}HCOO^-\ (CH_2CH_2COO^-)\right]Cl. \quad \text{II}$$

Попытки выделения этих соединений в свободном виде или в виде полных хлоргидратов приводили к их разрушению.

Взаимодействие этилениминовых комплексов никеля(II) с роданидом аммония. Еще раз напомним, что реакции тетраэтиленимината Ni(II) с солями аммония, фенолами, нафтолами и α-аминокислотами проходят через стадию внутрисферного образования *N*-(β-аминоэтил)этиленимина или останавливаются на ней. Реакция с роданидом аммония протекает иначе, без образования *N*-(β-аминоэтил)этиленимина. Установлено, что основным продуктом реакции (выход >90%) является комплекс Ni(II), содержащий во внутренней сфере 2-аминотиазолин $SCH_2CH_2N{=}CNH_2$. Вероятнее всего реакция протекает через внутрисферное образование 2-роданоэтиламина, который крайне неустойчив и самопроизвольно переходит в пятичленный гетероцикл:

$$Ni(HNCH_2CH_2)_4^{2+} \xrightarrow[-4NH_3]{4NH_4SCN} Ni(NCSCH_2CH_2NH_2)_4^{2+} \xrightarrow{+4NH_3}$$

$$\longrightarrow Ni(SCH_2CH_2N{=}C{-}NH_2)_4^{2+}.$$

Данные о непосредственной реакции этиленимина с роданид-ионом в литературе не обнаружено.

По данным Украинцева, аналогичная реакция, приводящая к образованию 2-имино-3-(аминоэтил)тиазолидина, протекает при взаимодействии бис-*N*-(β-аминоэтил)этиленимината никеля(II) с роданидом аммония:

$$\frac{Ni^{2+}}{2} \xrightarrow[-NH_3]{NH_4SCN} \frac{Ni^{2+}}{2}\ (HN\text{—}CH_2CH_2SCN;\ NH_2) \longrightarrow \frac{Ni^{2+}}{2}\ (N\text{—}C(=NH)\text{—}S;\ NH_2)$$

В результате были выделены два комплексных соединения, которым на основании данных элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии приписано следующее строение:

I II

В соединении (II) лиганд бидентатен вследствие частичной делокализации электронной плотности двойной связи углерод — азот между эндо- и экзоциклическими атомами азота. Из соединений I и II были получены дихлоргидрат и монохлоргидрат 2-имино-3-(аминоэтил)тиазолидина. Выделить в свободном виде полученный внутрисферный лиганд не удалось. 2-Имино-3-(аминоэтил)тиазолидин не описан в литературе.

В заключение этого раздела отметим, что в литературе имеется довольно большая информация по реакциям раскрытия азиринового кольца, катализируемым комплексами переходных металлов. Например, Исомура с сотрудниками [13] установили, что бензонитрильный комплекс палладия $[Pd(NCPh)_2Cl_2]$ катализирует реакцию внутримолекулярной перегруппировки в 2,2-дифенил-2H-азирина:

Альпер изучил внутримолекулярное превращение

катализируемое карбонильным соединением молибдена $Mo(CO)_6$ [14], а также карбонилирование азирина [15]:

В механизмах этих реакций и аналогичных им предполагается промежуточное образование азириновых комплексов.

Исследований, в которых доказано превращение азиринового цикла именно во внутренней сфере комплекса, значительно

меньше. К их числу относится работа [16], в которой установлено, что в бензоле при комнатной температуре за 8 сут осуществляется превращение, описываемое схемой:

В процессе данной реакции происходит раскрытие азиринового цикла по связи C—N, миграция хлоридного лиганда с образованием связи C—Cl, образование димерного комплекса и 2,5-дифенилпиразина.

Глава 8

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИТРИЛОВ

Нитрильные комплексные соединения начали широко изучаться с начала текущего столетия. С тех пор они вызывают постоянный интерес исследователей. Ацетонитрил — один из широко распространенных растворителей, пригодный для различных солей многих металлов и образующий с ионами металлов комплексные соединения. Поэтому исследования реакций с участием солей металлов, проводимых в ацетонитриле, часто начинают с изучения образующихся комплексов.

Взаимодействие нитрильных комплексов Pt(II) с аминами, приводящее к образованию соединений с «лишними» лигандами

во внутренней сфере, долго волновало умы исследователей. В настоящее время этот вопрос можно считать решенным. Тем не менее, взаимодействие нитрильных комплексов различных металлов с аминами, водой и спиртами по-прежнему привлекает внимание химиков.

Исследование реакционной способности внутрисферных лигандов легче и надежнее проводить на сравнительно инертных комплексах, поэтому многие работы выполнены на соединениях металлов VIII группы периодической системы.

С библиографией на данную тему можно ознакомиться в статье [1].

8.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПОСОБЫ КООРДИНАЦИИ НИТРИЛОВ

Органические нитрилы имеют два донорных центра: неподеленную электронную пару на атоме азота и тройную связь углерод — азот. За счет первого образуются комплексы типа $RC{\equiv}N{:}\longrightarrow M$ (торцевые), а второго — π-комплексы $\underset{\downarrow\atop M}{RC{\equiv}N}$.

Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные, полученные методами фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии, свидетельствуют, что верхней заполненной орбиталью ацетонитрила $CH_3C{\equiv}N$ является π-молекулярная, а орбиталь, заполненная неподеленной электронной парой, расположена ниже. В случае бензонитрила $C_6H_5C{\equiv}N$ самыми высокими по энергии являются π-орбитали фенильного кольца. Несмотря на это, нитрильные комплексы с металлами образуются не за счет π-молекулярной орбитали, а за счет неподеленной электронной пары атома азота.

Проявление электрон-донорной способности молекулой посредством того или иного донорного центра зависит от ряда условий, важнейшее из которых — максимальное перекрывание орбиталей донора и акцептора: донорно-акцепторная связь образуется за счет того донорного центра, который обеспечивает максимум перекрывания. Вероятно, в случае нитрилов это условие в основном и определяет участие в образовании связи с ионом металла неподеленной электронной пары атома азота.

Для большинства изученных комплексов угол между связями MNC близок к 180°. Рентгеноструктурные данные показывают, что при координации нитрилов к иону металла длина связи N—C уменьшается, т. е. увеличивается ее прочность. В соответствии с этим при координации происходит сдвиг полосы поглощения группы CN в высокочастотную область. Для свободных алкилнитрилов полоса валентного колебания связи CN лежит в области 2260—2240 $см^{-1}$.

Известны торцевые нитрильные комплексы, значение ν(CN) которых понижено по сравнению с ν(CN) свободного нитрила. Считают, что причина этого — ослабление связи CN координированного нитрила в результате проявления нитрильной группой π-акцепторных свойств. Электронная плотность с d-орбиталей металла передается на π*-орбитали нитрильной группы. Таким образом, органические нитрилы кроме донорных иногда проявляют π-акцепторные свойства.

Большой интерес представляет образование комплекса рутения с цианопиридином $[Ru(NH_3)_5NCC_5H_4N]^{2+}$. Установлено, что цианопиридин предпочитает координироваться к рутению посредством нитрильной группы. Неожиданным оказалось то, что, несмотря на положительный заряд комплексного иона, основные свойства координированного цианопиридина выше, чем свободного. Это может означать, что при протонировании пиридинового атома азота происходит делокализация положительного заряда с вовлечением π-электронов нитрильной группы. Большее участие в делокализации электронов координированной нитрильной группы по сравнению с нитрильной, находящейся в свободном лиганде, вероятно, обусловлено π-дативной связью металл — лиганд. Данный пример также свидетельствует о способности нитрильной группы акцептировать электроны с орбиталей атома металла.

Известно мало достоверных примеров, в которых органические нитрилы образуют π-комплексы. При таком способе координации ν(CN) понижается более чем на 100 $см^{-1}$. Характерный пример комплексов данного типа — это соединение $[Pt(PPh_3)_2NCCF_3]$. Значение ν(CN) для него равно 1734 $см^{-1}$. Это означает, что связь азот — углерод, по существу, является двойной, и структуру комплекса следует изображать следующим образом

$$(Ph_3P)_2Pt\langle{}^{C(CF_3)}_{\|N}\rangle \ .$$

Известно [2], что нитрилы способны присоединять 2 моль HCl с образованием солей:

$$RCN + 2HCl \longrightarrow \left[RC\begin{matrix}{\diagup}NH_2\\ {\diagdown}Cl\end{matrix}\right]^+ Cl^-.$$

При координации к иону металла склонность нитрилов к присоединению протонов, естественно, понижается. Тем не менее, в работе [3] установлено, что в комплексе $[CpFe(CO)_2CH_2CN]$ цианалкильный лиганд, формально имеющий заряд 1—, способен обратимо протонироваться с образованием π-связанного кетиминного лиганда:

$$\left[(Cp)(OC)_2Fe{-}\underset{R}{CH}{-}C{\equiv}N\right] \underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} \left[(Cp)(OC)_2Fe\leftarrow\begin{matrix}C{=}NH\\ \|\\ CHR\end{matrix}\right]^+,$$

где R=H, Me.

Реакцию проводят в петролейном эфире при действии на комплекс сухим HCl. Следует отметить, что данная реакция отражает скорее свойство алкильного лиганда, чем нитрильного. Так, известно, что σ-аллильный лиганд легко протонируется с образованием π-комплекса:

$$[L_nM—CH_2—CH{=}CH_2] \xrightarrow{H^+} \left[L_nM—\overset{CHMe}{\underset{CH_2}{\|}}\right]^+ .$$

8.2. ПРЕВРАЩЕНИЕ ВНУТРИСФЕРНЫХ НИТРИЛОВ В АМИДИНЫ

В 1907 г. К. А. Гофман и Г. Бугге сообщили о синтезе комплекса $PtCl_2 \cdot 2CH_3CN$. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский воспроизвели синтез этого комплекса, получили его изомерную форму и изучили взаимодействие обоих изомеров с аммиаком. В результате были получены необычные соединения состава $[Pt(CH_3CN)_2(NH_3)_4]Cl_2$. Молекулы ацетонитрила и аммиака в этих изомерных соединениях входят во внутреннюю сферу комплекса. Об этом свидетельствует их молекулярная электропроводность и тот факт, что при взаимодействии с хлороплатинитом калия или пикриновой кислотой получаются

$$[Pt(CH_3CN)_2 \cdot (NH_3)_4][PtCl_4] \text{ и } [Pt(CH_3CN)_2 \cdot (NH_3)_4](C_6H_2N_3O_7)_2.$$

Статья называлась «О двух рядах комплексных соединений двухвалентной платины, отвечающих координационному числу 6». Работа Л. А. Чугаева и В. В. Лебединского послужила А. Р. Ганчу и Ф. Розенблату поводом для заключения, что комплексы Pt (II) тетраминового типа $[PtA_4]X_2$ имеют октаэдрическое строение и в кристаллическом состоянии комплекса ионы X занимают две вершины октаэдра.

Продолжение исследований нитрильных комплексов Pt (II) и продуктов их взаимодействия с аминами привело В. В. Лебединского и В. А. Головню в 1939 г. к заключению, что эти «лишние» молекулы аммиака присоединяются к центральному атому не непосредственно, а через ацетонитрил. Формулы соответствующих комплексов они записывали следующим образом:

$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & NCCH_3\cdots NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & NCCH_3\cdots NH_3 \end{matrix}\right]^{2+} ; \left[\begin{matrix} NH_3\cdots CH_3CN & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & CH_3CN\cdots NH_3 \end{matrix}\right]^{2+} .$$

Несмотря на это, в 1950 г. Н. В. Сиджвиг, перечисляя свойства комплекса $[Pt(NCCH_3)_2(NH_3)_4]Cl_2$, писал в своем капитальном труде «Химические элементы и их свойства» следующее: «Таким образом, не должно быть сомнений, что в этом соединении платина имеет ковалентность равную 6».

В 1951 г. А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель высказали мысль, что аминонитрильные комплексы Pt (II) представляют собой соединения с внутрисферными амидинами.

Из литературы известно, что нитрилы взаимодействуют с аммиаком или органическими аминами в соответствии с уравнением:

$$RC{\equiv}N + NH_3 \rightleftharpoons RC\begin{matrix}{=}NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} .$$

Положение равновесия зависит от радикала R: чем сильнее он оттягивает на себя электроны, тем больше равновесие смещается вправо. Например, взаимодействие аммиака с нитрилами $Cl_3CC{\equiv}N$ и $F_3CC{\equiv}N$ протекает быстро и почти количественно. Однако степень превращения алкилнитрилов в амидины в обычных условиях небольшая. Синтез амидинов из нитрилов и аминов наиболее эффективно протекает в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Можно допустить, что механизм каталитического синтеза включает образование амидинов во внутренней сфере комплекса алюминия.

Решение вопроса о строении «аномальных» аминонитрильных комплексов Pt (II) было дано Ю. Я. Харитоновым. При исследовании ИК-спектров двухкомплексных соединений состава $[Pt(RCN)_2A_4][PtCl_4]$, где $R=CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5; $A=NH_3$, CH_3NH_2, $NH_2C_2H_4NH_2$, и их дейтерированных производных было установлено, что они полностью согласуются с гипотезой Гринберга и Гильденгершеля. В спектрах всех изученных соединений отсутствовала полоса $\nu(C{\equiv}N)$. В области 3400 $см^{-1}$ обнаружены интенсивные полосы, которые были отнесены к валентным колебаниям связей N—H некоординированных амино- или иминогрупп. В ИК-спектрах были обнаружены новые полосы, которые отсутствовали как в аммиачных, так и в нитрильных соединениях, а именно — интенсивный дублет около 1600 $см^{-1}$. Высокочастотная компонента этого дублета мало изменяет свое положение и интенсивность после дейтерирования по связи азот — водород. На этом основании был сделан вывод о наличии связи C=N. В результате проведенных исследований был сделан однозначный вывод, что «аномальные» соединения действительно содержат амидины, а не молекулы координированных нитрилов.

Вслед за тем как на комплексах Pt (II) была выяснена природа продуктов, получающихся при взаимодействии внутрисферных нитрилов с аминами, аналогичные реакции стали осуществлять на комплексах других металлов. Так, Г. Вилкинсоном была проведена реакция первичных ароматических аминов с комплексом $[Re(NCR)_2Cl_4]$. В неводных растворителях при комнатных температурах был получен ряд амидиновых комплексных соединений

$$[Re\{RC(=NH) \cdot NHAr\}_2Cl_4],$$

где Ar — n-C_6H_4Me, $м$-C_6H_4F, n-$C_6H_4(CO_2Et)$; R — Me или Ar — n-$C_6H_4(OMe)$; R=Ph.

Д. А. Букинхам с сотрудниками установили, что в нейтральном или слабощелочном растворе комплекс кобальта (III)

цис-$[CoEn_2(NH_2CH_2CN)Cl]^{2+}$ подвергается превращению, в котором аминогруппа этилендиамина взаимодействует с некоординированной нитрильной группой лиганда NH_2CH_2CN с образованием амидина. Реакция протекает с очень большой скоростью, ее полупериод около 4 с. В результате внутри комплекса синтезируется тридентатный лиганд:

[Co complex with H_2N, NH_2, CN, $NH_2{-}CH_2$] ⟶ [Co complex with H_2N, $N{=}C(NH_2)$, $NH_2{-}CH_2$]

Характер внутрисферного превращения этого комплекса подтвержден рентгеноструктурным методом.

Р. Мазон с сотрудниками показали, что превращение нитрилов в амидины может протекать под действием гидразина. В этанольном растворе при взаимодействии *транс*-$[Pt(NC$-*трет*-$Bu)_2Cl_2]$ с гидразингидратом образуется комплекс

$(NH_2{-}NH)(\textit{трет}\text{-}Bu)C{=}NH{-}PtCl_2{-}NH{=}C(Bu\text{-}\textit{трет})(NH{-}NH_2)$.

Установлено, что взаимодействием алифатических и ароматических аминов типа $ArNH_2$, $ArRNH$, $RR'NH$ с комплексом *цис*- $[Pt(o\text{-}CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ при комнатной температуре в дихлорметане количественно протекает реакция с образованием комплекса

$[(Ph_3P)_2Pt(CH_2C_6H_4C(NRR'){=}NH)]BF_4$,

где R, R′ — H, Alk, Ar.

Этим путем было получено большое число амидиновых комплексов.

Итальянские химики Л. Каллигаро, Р. А. Михелин и П. Угуаглиати изучили кинетику и механизм взаимодействия вторичных анилинов с платиновыми и палладиевыми комплексами, содержащими мостиковые цианобензильные лиганды:

$[(Ph_3P)_2M(CH_2C_6H_4C{\equiv}N)_2M(PPh_3)_2]^{2+}$.

Установлено, что первой и быстрой стадией реакции является разрыв связи металл—нитрил с внедрением амина во внутреннюю сферу с образованием комплексов типа

$[(Ph_3P)_2M(CH_2C_6H_4CN)(NHRAr)]^+$,

где R — алкил, Ar — арил.

Вслед за этим происходит превращение нитрильной группы в амидиновую, вытеснение анилинового лиганда из внутренней сферы и замыкание цикла с образованием комплексов типа

$[(Ph_3P)_2M(CH_2C_6H_4C(NRAr){=}NH)]^+$.

Таким образом, можно считать, что вопрос о природе продуктов, получающихся при взаимодействии внутрисферных нитрилов с аминами, решен окончательно. Для этого химикам понадобилось почти 50 лет.

Следует подчеркнуть, что превращение внутрисферных нитрилов в амидины протекает в мягких условиях и количественно. Очевидно, эта реакция имеет широко распространенный характер. Облегчение протекания реакции при координации нитрила, вероятно, связано с уменьшением электронной плотности на нитрильном атоме углерода вследствие ее смещения к центральному атому. Атом углерода становится более доступным для нуклеофильной атаки аминами.

В.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНУТРИСФЕРНЫХ НИТРИЛОВ С ВОДОЙ, ЩЕЛОЧАМИ И СПИРТАМИ

Гидролиз нитрилов как в щелочной, так и в кислой среде является важным процессом синтеза карбоксильных кислот. Считают, что реакция идет в две стадии:

$$RCN \xrightarrow{H_2O} RCONH_2 \xrightarrow{H_2O} RCO_2H + NH_3.$$

Обычно стадия гидролиза амида протекает быстрее, чем гидролиза нитрила. Однако разработаны способы получения с хорошим выходом амидов из нитрилов. Роль катализаторов в этих процессах выполняют щелочь или кислота. Механизм катализируемой щелочью реакции представляют следующим образом:

$$RC{\equiv}N + OH^- \xrightarrow{\text{медленно}} RC(=N^-)OH$$

$$RC\begin{smallmatrix}\nearrow N^- \\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H_2O \rightleftharpoons RC\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow OH\end{smallmatrix} + OH^-$$

$$RC\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow OH\end{smallmatrix} \longrightarrow RC\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

Как уже было сказано, гидролиз внутрисферного ацетонитрила впервые был осуществлен К. А. Гофманом и Г. Бугге, которые установили, что полученный ими комплекс $[Pt(NCCH_3)_2Cl_2]$ в водном растворе в присутствии солей $AgNO_3$ или Ag_2SO_4 превращается в синее вещество. Они выделили его в твердую фазу и пришли к заключению, что оно имеет состав $Pt(NHCOCH_3)_2 \cdot H_2O$. В литературе данное вещество было названо «платиновой синью». Таким образом, можно было думать, что в результате гидролиза образуется ацетамид. В поле Pt^{2+} ацетамид депротонируется и образуется комплекс $Pt(NHCOCH_3)_2$. Такой же вывод сделали И. И. Черняев и Л. Н. Назарова. Они получили данное вещество прямым взаимодействием ацетамида с $K_2[PtCl_4]$. Однако Д. Б. Браун с сотрудниками пришли к заключению, что соединение, полученное впервые К. А. Гофманом и Г. Бугге, является комплексом Pt (IV) и его строение правильнее отражает формула $[Pt(NHCOCH_3)_2(OH)_2]$. Кинетические данные согласуются с этим заключением. Действительно, в процессе гидролиза одновременно поглощается кислород. Но выполненное недавно В. И. Нефедовым рентгеноэлектронное исследование этого комплекса показывает, что значение $Pt4f_{7/2}$ равно 73,8 эВ. Оно находится в пределах значений, обычных для соединений Pt (II). Таким образом, вопрос о строении продуктов гидролиза ацетонитрильного комплекса нельзя считать решенным. Не вызывает сомнения лишь то, что продуктом гидролиза координированного ацетонитрила является ацетамид.

Как уже было сказано, хлоридный комплекс кобальта(III) *цис*-$[CoEn_2(NH_2CH_2CN)Cl]^{2+}$ подвергается быстрому превращению в амидиновое соединение. Хлоридный и бромидный аналоги *цис*-$[CoEn_2(NH_2CH_2CN)X]^{2+}$ в водном растворе и в присутствии ионов Hg^{2+} гидролизуются и превращаются в комплекс $[CoEn_2(NH_2CH_2CONH_2)]^{3+}$. Вероятно, ионы ртути в этой реакции играют роль катализатора.

А. М. Саргесон с сотрудниками выполнили интересное исследование, в котором установлено взаимодействие внутрисферного гидроксильного лиганда с нитрильным во внутренней сфере одного и того же димерного комплекса

$$(NH_3)_4Co\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \searrow \\ \searrow O{\cdot}{\cdot}N \nearrow\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4 \quad (H{-}O;\ N{\equiv}C{-}CH_3)$$

Реакция протекает с образованием мостикового ацетамидного лиганда $\overline{N}H{-}C(O){-}CH_3$.

Имеется серия работ, в которых изучена кинетика гидролиза алкил-, арил- и пиридилнитрилов в комплексах одного и того же типа $[M(NH_3)_5NCR]^{3+}$, где $M = Co^{3+}$, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}. Результаты исследований свидетельствуют о том, что гидролиз протекает с образованием амидов соответствующих кислот. Во всех работах показано, что скорость гидролиза внутрисферных нитрилов на несколько порядков выше, чем свободных. Вероятно, как и в случае образования амидинов, это происходит потому, что при координации нитрила электронная плотность смещается к центральному атому и нитрильный атом углерода становится более доступным для атаки нуклеофильными реагентами H_2O и OH^-.

Каталитическое влияние ионов переходных металлов на гидролиз органических нитрилов было замечено и изучено во многих исследованиях. Весьма вероятно, что механизм этих реакций включает образование нитрильных комплексов с последующим превращением внутрисферных нитрилов в амиды соответствующих кислот.

Особое значение имеет исследование М. Т. Бекка. Он синтезировал комплекс Cu (II) с дицианом и установил, что при его кипячении в HCl концентрацией 1 моль/л в течение 6 ч в растворе появляется глицин:

$$3NCCN + 6H_2O \longrightarrow H_2NCH_2COOH + 4HNCO + NH_3.$$

Пока трудно сказать, идет ли превращение дициана в глицин внутрисферно или по иному механизму.

Установлено превращение координированных нитрилов в иминоэфиры. В спиртах и в присутствии $AgBF_4$ реакция протекает в соответствии с уравнением:

$$\textit{транс-}[MePt(NCC_6F_5)(PhMe_2P)_2]^+ + MeOH + AgBF_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \textit{транс-}[MePt\{NH{=}C(OMe)C_6F_5\}(PhMe_2P)_2]BF_4 + Ag^+.$$

В ИК-спектре полученного комплекса отсутствует полоса $\nu(C{\equiv}N)$, но зато имеется полоса $\nu(C{=}N)$ при 1653 $см^{-1}$. В спектре ПМР присутствует сигнал протона группы NH. Считают, что нитрильные лиганды, участвующие в реакциях могут быть как σ-, так и π-координированными. При обработке в бензоле комплекса *транс*-$[(C_6Cl_5)NiL_2NCR]ClO_4$, где $L = PPhMe_2$, PPh_2Me; R = Me, Ph, CH_2Ph, метанолом или этанолом в присутствии триэтиламина образуются имидатные комплексы типа *транс*-$[(C_6Cl_5)NiL_2NH{=}C(R)OR']ClO_4$. Суждение о строении получающегося комплекса сделано на основе данных ПМР. Триэтиламин в этой реакции играет роль катализатора. Напомним, что третичные амины не взаимодействуют с нитрилами с образованием амидинов.

Изучено присоединение спиртов и тиолов к внутрисферным нитрилам в комплексе *цис*-$[Pd(o{=}CH_2C_6H_4CN)L_2]_2(BF_4)_2$ с образованием иминоэфиров и иминотиоэфиров. Выявлено каталитическое влияние $ZnCl_2$ на реакции дициана со спиртами. Конечными продуктами в этих реакциях являются замещенные пиридины, а промежуточными — эфиры кислот.

После выхода в 1981 г. статьи [1] в литературе постоянно сообщается об исследованиях, посвященных гидролизу координированных нитрилов (см., например, [4]). В большинстве из них проведены кинетические исследования с целью выявления механизма реакций и использования этой информации для подбора каталитических систем.

8.4. ГИДРИРОВАНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ НИТРИЛОВ

Реакции восстановления нитрилов водородом делят на три группы:

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{H_2} RCH{=}NH;$$

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{2H_2} RCH_2{-}NH_2 + RCH_2NHCH_2R;$$

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{3H_2} RCH_3 + NH_3.$$

Реакции первой группы обычно используют для синтеза альдегидов. Альдимины, получающиеся в этих реакциях, гидролизуются по уравнению

$$RCH{=}NH + H_2O \longrightarrow RCHO + NH_3.$$

Несмотря на то, что альдимины являются промежуточными продуктами в синтезе альдегидов, на практике этим путем их почти не получают.

По второй группе реакций получают два продукта. Это связано с тем, что промежуточно образующийся альдимин взаимодействует с амином:

$$RCH{=}NH + RCH_2NH_2 \rightleftarrows RCH_2NH\underset{}{C}HR(NH_2) \rightleftarrows RCH_2N{=}CHR + NH_3.$$

Далее происходит гидрирование:

$$RCH_2N{=}CHR \xrightarrow{H_2} RCH_2NHCH_2R.$$

В третьей группе реакций наряду с углеводородом получается аммиак.

Известен ряд работ, в которых для восстановления насыщенных неразветвленных нитрилов используют ферменты, в частности, нитрогеназу (N_2-аза). Этот фермент представляет собой комплекс двух белков: Mo—Fe-белок и Fe-белок. Установлено, что некоторые из нитрогеназ восстанавливают нитрилы до алканов и аммиака в соответствии со схемой

$$R{-}CN + 6e \xrightarrow[\text{нитрогеназа}]{6H^+,\ Mg^{2+}} R{-}CH_3 + NH_3.$$

Г. Н. Шрауцер с сотрудниками изучили различные системы, содержащие молибден и железо, и установили, что восстановление ацетонитрила идет с образованием этана. Аммиак в качестве продукта реакции обнаружить не удалось. Вероятно, это связано с малой скоростью реакции и малыми количествами аммиака.

Высокая каталитическая активность в реакции восстановления ацетонитрила установлена для системы, содержащей *n*-сульфонатофенилпорфириновый комплекс Co (III).

Для восстановления свободных нитрилов обычно используют такие сильные восстановители, как $LiAlH_4$. Координированные нитрилы восстанавливаются более слабыми восстановителями, например $NaBH_4$. Так, А. М. Саргесон с сотрудниками установили [5], что ацетонитрил в комплексе кобальта(III) $[Co(NH_3)_5NCCH_3]^{3+}$ восстанавливается избытком $NaBH_4$ при pH$\sim$9 за 7—8 мин. Продуктом восстановления является $[Co(NH_3)_5NH_2CH_2CH_3]^{3+}$. Наряду с ним получается депротонированный продукт гидролиза $[Co(NH_3)_5NHCOCH_3]^{2+}$ и соединения Co (II). Если реакцию проводить в кислой среде, то восстановление Co (III) происходит в значительно большей степени. Важно отметить, что в тех условиях, в которых координированный ацетонитрил восстанавливается посредством $NaBH_4$ до этиламина, для свободного ацетонитрила не было обнаружено и следов амина. Из изложенного следует исключительно важная роль координации в реакциях восстановления нитрилов.

Установлено, что кальций в жидком аммиаке восстанавливает ацетонитрил до альдимида:

$$Ca + CH_3CN + NH_3 \longrightarrow NH_2CaN{=}CHCH_3.$$

Получающееся соединение кальция является хорошим катализатором полимеризации этиленоксида.

8.5. ПРЕВРАЩЕНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ НИТРИЛОВ В *N*-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АМИДЫ И ДРУГИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Реакция между свободными органическими нитрилами и карбоновыми кислотами протекает по нескольким направлениям:

$$RCN + R'COOH - \begin{cases} \rightleftarrows RCONHCOR' \\ \rightleftarrows RCONH_2 + (R'CO)_2O \\ \rightleftarrows R'CH + RCOOH \end{cases}$$

Реакция осложняется тем, что получающиеся амиды при взаимодействии с карбоновыми кислотами подвергаются авто-

конденсации с образованием диациламинов и аммиака. В результате этого выход N-ациламидов не превышает 15%.

Такие протонные кислоты, как HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, повышают реакционную способность нитрилов. Реакция идет в сторону образования амидов, ангидридов карбоновых кислот и ацилхлоридов (в случае HCl). Вторичные амиды при этом не получаются. Активацию протонными кислотами связывают с образованием солей типа $[RC{\equiv}NH]^+X^-$.

Изучение Т. Н. Сумароковой с сотрудниками [6, 7] реакционной способности мононитрилов и монокарбоновых кислот алифатического и ароматического рядов, координированных к Sn (IV), показало, что в результате реакций получаются комплексы с N-ациламидами типа $SnX_4 \cdot RCONHCOR'$ или с амидами $SnX_4(RCONH_2)_2$, где X=Cl, Br. С алифатическими карбоновыми кислотами реакция идет преимущественно в сторону образования комплексов с N-ациламидами, выход которых при 80 °С за 16 ч достигает 50—97%:

$$SnX_4 \cdot (RCN)_2 + SnX_4(R'COOH)_2 \longrightarrow 2(SnX_4 \cdot RCONHCOR').$$

Более сильные карбоновые кислоты ($CH_2ClCOOH$, $CH_2BrCOOH$, CCl_3COOH) превращают координированные нитрилы в соответствующие амиды:

$$SnX_4(RCN) + 2SnX_4(R'COOH)_2 \longrightarrow SnX_4(RCONH_2)_2 + 2SnX_4(R'CO)_2O.$$

При комнатных температурах реакция идет медленно с выходом 30—40%, а при повышении температуры происходит осмоление реакционной смеси.

Таким образом, координированные к галогенидам Sn (IV) нитрилы и карбоновые кислоты превращаются в N-ациламиды в более мягких условиях и с гораздо более высоким выходом, чем свободные.

Известно, что при взаимодействии свободных алкилроданидов с карбоновыми кислотами образуются незамещенные алкилтиокарбаматы. При координации алкилроданидов и карбоновых кислот к Sn (IV) направление реакции резко изменяется. Координированные алкилроданиды реагируют с карбоновыми кислотами подобно нитрилам. При температуре 40—45 °С с 45—80% выходом (в зависимости от алкильных радикалов) получаются N-ацилалкилтиокарбаматы

$$RSC(=O)-NH-C(=O)R'$$

В общем виде реакция описывается следующим уравнением:

$$SnCl_4(RSCN)_2 + SnCl_4(R'COOH)_2 \longrightarrow 2SnCl_4(RSCONHCOR').$$

Физико-химический анализ жидких систем, состоящих из нитрилов и ацилхлоридов, позволил установить Т. Н. Сумароковой с сотрудниками существование неизолируемых аддуктов типа $RCN \cdot R'COCl$ и $2RCN \cdot R'COCl$. Ими же установлено, что в присутствии галогенидов Sb (V), Sn (IV), Al (III), Zn (II) можно изолировать соединения состава $MCl_n : 2RCN : R'COCl$, которым было приписано строение диазапириллиевых соединений. На широком круге нитрилов и ацилхлоридов показано, что в присутствии $SnCl_4$ или $SbCl_3$ действительно получаются 3,5-диазапириллиевые соли типа [8]:

$$\left[\text{цикл: } C(R)=N-C(R')=O^{+}...\ \text{(2-R'-4-R-6-R''-1-окса-3,5-диазин)}\right]^+ SnCl_5^-\ (\text{или } Sb_2Cl_7^-).$$

Т. Н. Сумарокова и Р. А. Славинская считают, что синтез этих солей протекает через стадию образования N-ацилнитрилиевых солей с дальнейшим присоединением к атому углерода последней второй молекулы нитрила и циклизацией получающегося катиона:

$$SnCl_4 + RCOCl \rightleftharpoons SnCl_4 \cdot RCOCl;$$

$$SnCl_4 \cdot RCOCl + R'C{\equiv}N \rightleftharpoons [R'C{\equiv}N \cdot COR]^+ + SnCl_5^-;$$

$$[R'C{\equiv}N \cdot COR]^+ + R'C{\equiv}N \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} R'C{=}NCOR \\ | \\ N{\equiv}CR' \end{matrix}\right]^+;$$

$$\left[\begin{matrix} R'C{=}NCOR \\ | \\ N{\equiv}CR' \end{matrix}\right]^+ \longrightarrow \left[\text{цикл: } C(R')-N=C(R')-O-C(R)=N \right]^+.$$

Тетрахлориду олова (IV) в этой схеме отводится роль акцептора хлоридных ионов.

В различных лабораториях установлено, что амиды карбоновых кислот с трудом взаимодействуют с ангидридами и хлорангидридами этих же кислот. Реакции идут при высокой температуре (120—200 °С) с образованием N-ацилзамещенных амидов (выход от 0 до 30%) и нитрилов (выход от 100 до 70%). Эти координированные к Sn (IV) реагенты вступают во взаимодействие гораздо охотнее. Так, ангидриды и хлорангидриды уксусной и пропионовой кислот в присутствии $SnCl_4$ легко ацилируют группу NH_2 как в алифатических, так и в ароматических амидах. При этом за 3 ч амиды превращаются с выходом 70—90% в N-ациламиды. Однако при одних и тех же условиях выход N-ациламидов сильно зависит от характе-

ра ацилхлоридов и амидов. Так, при переходе от CH_3COCl к CCl_3COCl и от $C_6H_5CONH_2$ к n-$NO_2C_6H_4CONH_2$ выход $SnCl_4 \cdot RCONHCOR'$ падает. Выход $SnCl_4(R'CN)_2$, наоборот, возрастает при переходе от C_2H_5COCl к CCl_3COCl и падает при переходе от CH_3CONH_2 к $C_6H_5CONH_2$.

Взаимодействие координированных к Sn (IV) тиоамидов и ацетилхлорида уже при 0 °C с количественным выходом приводит к образованию комплексов с *S*-ацилированным тиоамидом типа

$$\left[R{-}C\begin{matrix} {\diagup}S{-}COR \\ {\diagdown\!\!=}NH_2 \end{matrix} \right]^+_2 (SnCl_6).$$

Свободные тиоамиды ацилируются по амидогруппе и только в присутствии соединений основной природы. В кислой среде они не ацилируются.

8.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ НИТРИЛОВ С АЗИДНЫМИ И ЦИАНИДНЫМИ ИОНАМИ

Эллис и Парсел [9] действием азида натрия в водном растворе превратили координированные ацетонитрил и бензонитрил в комплексах типа $[Co(NH_3)_5NCR]^{3+}$ в соответствующие тетразолы. Установлено, что вначале образующийся тетразол координирован атомом азота в положении 1, а затем медленно происходит связевая изомеризация:

$$[(NH_3)_5CoNCR]^{3+} + N_3^- \xrightarrow{\text{быстро}} [(NH_3)_5Co{-}N(\text{1-тетразолил, 5-}R)]^{2+} \xrightarrow{\text{медленно}}$$

$$\longrightarrow [(NH_3)_5Co{-}N(\text{2-тетразолил, 5-}R)]^{2+}.$$

При координации тетразола посредством атома азота в положении 2 создаются меньшие стерические затруднения от радикалов. Взаимодействие азидного иона с внутрисферным бензонитрилом происходит гораздо быстрее, чем с ацетонитрилом.

Осуществлено интересное превращение, включающее некоординированную нитрильную группу и координированный азидный ион:

$$(Ph_3P)_2Pt(CH_2C_6H_4CN)(N_3) \longrightarrow (Ph_3P)_2Pt[CH_2C_6H_4C(N_4)]$$

Реакция протекает в ацетоновом растворе при нагревании. Циклизации такого типа не происходит, если исходный комплекс является *транс*-изомером.

Превращения в амидины и тетразолатное соединение были выполнены также на аналогичных палладиевых комплексах *цис*-$[Pd(o\text{-}CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$.

Саргесон с сотрудниками установили [5], что ацетонитрильный комплекс $[Co(NH_3)_5NCCH_3]^{3+}$ при взаимодействии с цианидными ионами при pH ~ 10 превращается в соединение с трехдентатным диамидиновым лигандом

$$\left[(NH_3)_3Co\begin{matrix} {\diagup}NH{=}C{-}NH_2 \\ {-}NH_2{-}C{-}CH_3 \\ {\diagdown}NH{=}C{-}NH_2 \end{matrix}\right]^{3+}.$$

Считают, что на первой стадии реакции цианидный ион атакует атом углерода нитрильной группы, а затем реакция протекает по двум маршрутам:

$$[(NH_3)_5CoN{\equiv}CCH_3]^{3+} + CN^- \longrightarrow [(NH_3)_4Co(NH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}N)]^{2+}$$

(далее: CN^- → $[(NH_3)_4Co(NH_2{-}C(CH_3)(C{\equiv}N)_2)]^{+}$; H^+ → $[(NH_3)_4Co(NH{=}C(NH_2){-}C(CH_3){=}NH)]^{3+}$; затем H^+ и CN^- соответственно →)

$$[(NH_3)_4Co(NH{=}C(NH_2){-}C(CH_3)(NH_2){-}C{\equiv}N)]^{2+} \xrightarrow{+H^+} \left[(NH_3)_3Co\begin{matrix} {\diagup}NH{=}C{-}NH_2 \\ {-}NH_2{-}C{-}CH_3 \\ {\diagdown}NH{=}C{-}NH_2 \end{matrix}\right]^{3+}$$

Важно отметить, что диамидиновый лиганд конечного продукта легко подвергается гидролизу, затем частично декарбоксилируется и в результате образуется α-аланин.

8.7. РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ В СВЯЗЬ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРИЛОВ

Интересные реакции ацетонитрила с $TaCl_5$, $NbCl_5$ и WCl_6 изучены в лаборатории Буслаева [10, 11]. В результате систематических исследований установлено, что в присутствии NEt_3 или $NHEt_2$ происходит взаимодействие этих хлоридов с ацетонитрилом с образованием соединений, содержащих фрагмент $M—N{=}C(Cl)—CH_3$. Если вместо аминов взяты фосфин PBu_3 или PPh_3, то образуются соединения, содержащие фрагмент $M—N{=}C(PR_3)—CH_3$.

В этих реакциях ацетонитрил выполняет роль как реагента, так и среды. Реакции весьма сложны и в случае ниобия и тантала протекают при температуре кипения ацетонитрила. Например, взаимодействие $NbCl_5$ с ацетонитрилом в присутствии NEt_3 Буслаев с сотрудниками описывают следующим уравнением:

$$NbCl_5 + CH_3CN + NEt_3 \longrightarrow [Cl_4Nb—N{=}C(Cl)CH_3(NHEt_2)] + EtCH_2CN.$$

Аналогичная реакция в присутствии PBu_3 описывается уравнением:

$$NbCl_5 + CH_3CN + PBu_3 \longrightarrow [Cl_4Nb—N{=}C(PBu_2)CH_3(CH_3CN)N] + + BuCH_2CN + HCl.$$

Однако не исключено, что радикал R фосфина связывается с хлором с образованием RCl.

В отличие от взаимодействия ацетонитрила с $NbCl_5$ и $TaCl_5$, его реакция с WCl_6 протекает при комнатной температуре и сопровождается восстановлением W (VI) до W (V). Например, в присутствии диэтиламина:

$$WCl_6 + CH_3CN + 2NHEt_2 \longrightarrow [Cl_4W—N{=}C(Cl)CH_3(NHEt_2)] + NHEt_2 \cdot HCl$$

Крамер с сотрудниками [12] осуществили внедрение молекулы ацетонитрила в двойную связь урана (IV) с углеродом. В толуоле при 55 °С за 24 ч протекает реакция

$$Cp_3U{=}CHPPh_2Me + MeCN \longrightarrow Cp_3UNC(Me)CHPPh_2Me.$$

На основании результатов измерения длин связей и валентных углов сделан вывод, что строение продукта реакции можно описать набором трех предельных структур:

$$Cp_3U{\equiv}N—C(Me){=}CHPPh_2Me \longleftrightarrow Cp_3U{=}N—C(Me){=}CHPPh_2Me \longleftrightarrow \longleftrightarrow Cp_3U{=}N{=}C(Me)CH{=}PPh_2Me.$$

Органические нитрилы способны участвовать в реакциях окислительного присоединения с разрывом связи R—CN. Например, бензонитрил C_6H_5CN способен взаимодействовать с фосфиновым комплексом никеля (0) $Ni(DEPB)_2$, где $DEPB = Et_2PC_4H_8PEt_2$, с образованием $[C_6H_5Ni(CN)DEPB]$ [13].

В заключение следует отметить, что интенсивное изучение реакционной способности координированных нитрилов началось лишь 10—15 лет назад. Одной из причин пристального внимания ученых к этому вопросу является изоэлектронность молекул $RC{\equiv}N$: и $:N{\equiv}N:$. По аналогии с превращениями нитрилов, химики стремятся осуществить превращения координированной молекулы азота. Однако история изучения реакционной способности координированных нитрилов и сама по себе представляет замечательную страницу координационной химии.

Глава 9

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИТРОЗИЛЬНОЙ ГРУППЫ

В последние 10—15 лет проявляется все больший интерес к исследованию координационных соединений, содержащих оксид азота (нитрозильные соединения). Эти соединения генетически связаны с карбонильными комплексами переходных металлов, имеющими важное теоретическое и прикладное значение.

Известно, что нитрозильные комплексы переходных металлов каталитически активны в таких реакциях, как диспропорционирование олефинов и гидрирование. Весьма вероятно, что их каталитическое действие включает стадию окислительно-восстановительного процесса между металлом и нитрозильным лигандом.

В настоящее время, когда во всем мире огромное внимание уделяется экологическим проблемам, немаловажное значение имеет тот факт, что ежегодно 10 Мт оксидов азота образуется в процессах сгорания топлива и при атмосферных явлениях. Необходимость регулирования их содержания в атмосфере определила два направления исследований: во-первых, модификацию условий сжигания топлива с минимальным образованием оксидов азота; во-вторых, поиск катализаторов для превращения оксидов азота в менее вредные химические соединения. В реакциях разложения оксида азота на кислород и молекулярный азот или ее восстановления каталитически активными являются металлы или оксиды металлов, такие как CuO, Rh_2O_3, Co_3O_4, Pt и $La_{x-1}Rh_xMnO_3$. Изучение нитрозильных комплексных соединений может помочь выяснению механизма каталитического действия данных соединений и металлов, а также способствовать подбору более эффективных катализаторов.

9.1. СТРУКТУРА КООРДИНИРОВАННОЙ НИТРОЗИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Сиджвик рассматривал нитрозильные соединения переходных металлов как производные NO^+ или NO^-. Эта классификация была принята многими химиками и часто используется в настоящее время.

Степень окисления центрального атома определяется через формальные заряды лигандов. В нитрозилах переходных металлов возникают трудности с определением формального заряда лиганда NO. По упрощенным представлениям в зависимости от природы металла, его валентного состояния, характера других лигандов в комплексе неспаренный электрон с π-разрыхляющей молекулярной орбитали (МО) нитрозильной группы может перейти на вакантные атомные орбитали (АО) металла с образованием NO^+ или с занятых АО металла на π^*-МО группы NO с образованием NO^-. Однако широко распространено мнение, что нитрозилы переходных металлов являются в высокой степени ковалентными соединениями и, следовательно, попытки связать их структуру, физические свойства, активность с формальной степенью окисления нитрозильной группы не совсем обоснованы. По мнению Машека, высказанному в 1969 г., в комплексах с сильной дативной π-связью, характерной и для рассматриваемых нитрозосоединений, вообще нельзя определять формальное состояние окисления отдельных фрагментов, а следует пользоваться детальным описанием их электронной структуры.

Рентгеноструктурные исследования последних лет показали, что оксид азота, координируясь к металлам, образует в основном два типа комплексов. Первые содержат линейные группировки М—NO с валентным углом близким к 180° (линейные нитрозилы), вторые — группировки М—N—O с углом между связями порядка 120—130° (изогнутые нитрозилы). Вся совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что электронная плотность в изогнутых нитрозильных группах больше, чем в линейных. В химических свойствах это проявляется в том, что нитрозильный лиганд во многих комплексах с линейной группировкой М—NO реагирует с большим числом нуклеофильных реагентов, такими, как OH^-, N_3^- и другие. В то время как во многих комплексах с уголковой связью М—NO координированный нитрозил вступает во взаимодействие с веществами электрофильного характера.

В. И. Нефедов с сотрудниками выполнили работу, в которой на основании данных рентгеноэлектронных спектров внутренних электронов металла и электрона N 1*s* в группе NO для ряда нитрозильных комплексов сделан однозначный вывод о суммарном переходе электронной плотности от металла к группе NO и появлении на нитрозогруппе эффективного отрицательного заряда как в случае изогнутых, так и линейных группировок М—NO. В то же время при описании свойств нитрозильных комплексов, их поведения в химических реакциях часто бывает неудобно и ненаглядно пользоваться терминами типа «больший (или меньший) отрицательный заряд на нитрозильной группе». Возможно, имеет смысл для единообразия номенклатуры, как предлагает Рейкор, придерживаясь классификации Сиджвика, независимо от реального заряда на нитрозогруппе, чисто формально рассматривать линейные нитрозилы как комплексы с лигандом NO^+, а изогнутые нитрозилы — с лигандом NO^-. Широко распространенный формальный подход к определению степени окисления металлов (например, Fe^{2+} или Fe^{3+}) помогает легко ориентироваться в химических свойствах соответствующих соединений. Аналогичным образом формальный подход к определению относительного заряда на нитрозильной группе может облегчать предсказание ее химических свойств.

Второй вопрос, возникающий при рассмотрении нитрозильных комплексов переходных металлов, связан с существованием и различием свойств линейных и изогнутых геометрических конфигураций фрагмента М—NO в этих соединениях. Искажение геометрии линейного фрагмента М—NO для ряда комплексов может быть предсказано на основе эффекта Яна—Теллера второго порядка. Были предприняты попытки описать особенности линейных и изогнутых нитрозилов и в рамках метода МО. При таком подходе изменение угла М—N—O от 180 до 120° в рассматриваемых нитрозильных комплексах связывали с существованием в случае линейной группировки М—NO разрыхляющей орбитали d_{z^2} (ось Z направлена вдоль линии связи М—N—O), заселение которой электронами энергетически менее выгодно, чем орбиталей группы NO. Избыток электронной плотности на орбиталях группы NO более характерен для изогнутых нитрозилов. При этом в изогнутых фрагментах М—N—O ослабляется π-связь между d_π-АО металла и π^*-орбиталью группы NO. С другой стороны, как показали В. И. Барановский и О. В. Сизова [1], отклонение группы NO от вертикали приводит к изменению характера взаимодействия dz^2-АО металла и π^*-орбитали NO. Это взаимодействие становится более близким к σ-типу и обеспечивает прочную дативную связь в комплексе.

К аналогичному выводу об изменении характера нитрозогруппы от π-акцепторного типа в ее линейных фрагментах к σ-ацидолиганду N=O в изогнутых приходит и В. И. Нефедов с сотрудниками [2], описывая наблюдаемые физико-химические различия нитрозильных групп в рамках различных граничных структур (переход от донорно-акцепторного взаимодействия металла и нейтрального лиганда NO в линейных нитрозилах к обычному σ-взаимодействию групп NO для производных кислоты HNO в изогнутых нитрозилах).

В ряде исследований сделан вывод о том, что геометрическое положение функциональных групп М—NO зависит от многих факторов: координационного числа металла, симметрии комплекса, полного числа электронов, занимающих *d*-АО металла и π^*-орбитали групп NO, природы высшей занятой МО. Положение нитрозильной группы самым существенным образом зависит и от электронных, и от стерических особенностей других лигандов в комплексе [3—5].

9.2. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНИРОВАННОЙ НИТРОЗИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Электрофильная реакционная способность координированного нитрозила проявляется в двух типах реакций: в нуклеофильной атаке на атом азота и в реакциях восстановления. Она характерна для линейного нитрозильного лиганда и формально связывается с координированной группой NO^+.

Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Известно, что в растворе свободной азотистой кислоты имеют место следующие равновесия:

$$NO^+ + OH^- \rightleftharpoons HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+.$$

Определена константа равновесия реакции

$$NO^+ + 2OH^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O,$$

которая оказалась равной $2{,}3 \cdot 10^{31}$.

Одним из первых хорошо изученных нитрозильных комплексов был нитропруссидный ион $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Он взаимодействует со щелочью с образованием $[Fe(CN)_5NO_2]^{4-}$:

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + H_2O.$$

Эта равновесная реакция привлекает внимание исследователей не одно десятилетие. Спектрографически она изучалась уже в 1928 г. Я. М. Кольтгофф и П. Е. Торрен полярографическим методом определили константы скорости прямой и обратной реакций и вычислили константу этого равновесия. Изучено фотолитическое окисление нитропруссидного иона в щелочной среде. Я. Х. Свинехарт и П. А. Рок установили, что комплексный ион $[Fe(CN)_5NO_2]^{4-}$ в щелочной среде вступает в реакцию

$$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(CN)_5H_2O]^{3-} + NO_2^-.$$

Для нее также были определены константы скорости и константа равновесия.

В 1895 г. И. Гофман исследовал взаимодействие нитропруссида натрия с гидразином в водном растворе и показал, что реакция идет с бурным выделением азота:

$$4Na_2[Fe(CN)_5NO] + 4NaOH + 3N_2H_4 \longrightarrow 4Na_3[Fe(CN)_5H_2O] + 5N_2 + 4H_2O$$

При взаимодействии с гидроксиламином внутрисферная нитрозильная группа превращается в оксид азота (I):

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + NaOH + NH_2OH \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5H_2O] + N_2O + H_2O.$$

Эти же процессы в водно-спиртовом растворе исследовала В. В. Жилинская и К. Б. Яцимирский. Они установили, что при увеличении концентрации спирта в растворе количество выделяющегося азота уменьшается. В этанол-метанольном растворе выделения газа не наблюдалось вообще. В. В. Жилинская и К. Б. Яцимирский предполагают, что реакции протекают следующим образом:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + 2NaOH + N_2H_4 \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_5N_3] + 3H_2O;$$
$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + NaOH + NH_2OH \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5N_2O] + 2H_2O.$$

В водном растворе реакция между нитрозильной группой нитропруссида и аммиаком приводит к образованию молекулярного азота, который замещается следующей молекулой аммиака:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + NaOH + 2NH_3 \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5NH_3] + N_2 + 2H_2O.$$

При проведении этой же реакции в спиртовом растворе удалось выделить комплекс, содержащий молекулу азота во внутренней сфере:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + NaOH + NH_3 \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5N_2] + 2H_2O.$$

Выделение аналогичного комплекса было осуществлено и несколько иным путем. Он получен при взаимодействии нитропруссида натрия с гидразином в щелочной среде в водно-спиртовом растворе или в метиленхлориде. Реакция между нитропруссидом натрия и азидным ионом в водном растворе протекает по следующему уравнению:

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + N_3^- + H_2O \longrightarrow [Fe(CN)_5H_2O]^{3-} + N_2O + N_2.$$

Т. Я. Мейер считает, что аквокомплекс $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$ димеризуется, образуя ион $[Fe_2(CN)_{10}]^{6-}$, или превращается в азидное соединение $[Fe(CN)_5N_3]^{4-}$, если в системе имеется избыток азидных ионов. Ион $[Fe(CN)_5N_3]^{4-}$ быстро окисляется в устойчивый комплекс $[Fe(CN)_5N_3]^{3-}$. Предполагается следующая схема процесса:

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + N_3^- \longrightarrow \left[(NC)_5FeN\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown N_3\end{matrix}\right]^{3-} \xrightarrow{H_2O}$$
$$\longrightarrow [Fe(CN)_5H_2O]^{3-} + N_2O + N_2.$$

Взаимодействие нитрозилкарбонильного комплекса кобальта $[Co(CO)_3NO]$ со щелочью протекает сложным образом с образованием разнообразных продуктов:

$$3[Co(CO)_3NO] + 9OH^- \longrightarrow 2Co(OH)_2 + [Co(CO)_4]^- + 2HCOO^- +$$
$$+ 3CO_3^{2-} + N_2 + NH_3.$$

Синий нитрозильный комплекс никеля $[Ni(OCH_3)_2(OH)NO]$ в твердом виде без изменения суммарного состава со временем превращается в зеленое димерное соединение формулы $[Ni(CH_3OH)(OCH_3)NO_2]_2$ с мостиковой нитритной группой. Превращение тем медленнее, чем больше длина алифатической цепочки соответствующего спирта.

Исследовано взаимодействие нитропруссидных аналогов рутения и осмия с гидроксильным ионом. В жестких условиях

был выделен комплекс $K_4[Ru(CN)_5NO_2]$, который при подкислении обратимо переходил в $K_2[Ru(CN)_5NO]$. Для осмиевого аналога такие процессы осуществить не удалось.

В результате исследований реакций осмиевого и рутениевого аналогов нитропруссида с тиомочевиной и роданидом калия получены как продукты замещения нитрозильной группы молекулой тиомочевины или роданидным ионом, так и продукты присоединения Thio и KCNS к исходным нитрозильным соединениям. Они чаще всего рассматриваются как интермедиаты ассоциативного типа $K_2Os(CN)_5NO \cdot Thio$, $K_2Ru(CN)_5 \cdot Thio$, $K_2Os(CN)_5NO \cdot KNCS$.

Описан синтез серии комплексов типа $[Ru(AA)_2X(NO)]^{3+}$ *цис*-конфигурации, где AA — 2,2′-бипиридил; 1,10-фенантролин; $X = Cl^-$, Br^-, NO_2^- и Py. Координированный нитрозил в них легко взаимодействует с гидроксильным ионом с образованием соответствующих нитрокомплексов:

$$[Ru(AA)_2X(NO)]^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons [Ru(AA)_2X(NO_2)]^+ + H_2O.$$

Измерена константа этого равновесия, равная $1{,}6 \cdot 10^9$. Оказалось, что комплексы $[Ru(AA)_2X(NO)]^{3+}$ взаимодействуют с большим числом азотсодержащих оснований. Наиболее хорошо изучена их реакция с азидным ионом. В водном растворе эквимолярное количество азидных ионов реагирует с бипиридильным комплексом согласно уравнению:

$$[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+} + N^-_3 + H_2O \longrightarrow [Ru(Bipy)_2(H_2O)Cl]^+ + N_2O + N_2.$$

Поскольку азидный ион при реакции со свободной азотистой кислотой приводит к образованию нитрозил-азидного интермедиата N_4O, то были сделаны попытки получить интермедиатные комплексы с N_2O, N_2 и N_4O во внутренней сфере. Однако не было замечено даже следов этих соединений.

Реакция $[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+}$ с азидным ионом может рассматриваться как аналогичная реакции нитрозирования $[Co(NH_3)_5N_3]^{2-}$ или $[CoEn_2ClN_3]^+$:

$$[Co(NH_3)_5N_3]^{2+} + NO^+ + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + N_2O + N_2,$$

только в этом случае азидный ион координирован, а нитрозильный лиганд свободен.

Получен ряд новых соединений при проведении реакции в неводных растворителях. Так, эквимолярное количество азида натрия в ацетонитриле быстро переводит комплекс $[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+}$ в ацетонитрильный с выделением газообразных продуктов:

$$[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+} + N_3^- + CH_3CN \longrightarrow [Ru(Bipy)_2(NCCH_3)Cl]^+ + N_2O + N_2.$$

Взаимодействие тех же реагентов в ацетоне приводит к образованию $[Ru(Bipy)_2(OCMe_2)_2Cl]^+$. Координированный ацетон весьма лабилен и при добавлении избытка хлоридных ионов, пиридина или воды замещается на эти лиганды с образованием соответственнно $[Ru(Bipy)_2Cl_2]$, $[Ru(Bipy)_2PyCl]^+$ и $[Ru(Bipy)_2(H_2O)Cl]^+$. Взаимодействие азидного иона с $[Ru(Bipy)_2(NO_2)NO]^{2+}$ в воде и ацетонитриле происходит аналогично:

$$[Ru(Bipy)_2(NO_2)NO]^{2+} + N_3^- + H_2O \longrightarrow [Ru(Bipy)_2(H_2O)NO_2]^+ + N_2O + N_2;$$

$$Ru(Bipy)_2(NO_2)NO]^{2+} + N_3^- + CH_3CN \longrightarrow [Ru(Bipy)_2(NCCH_3)NO_2]^+ + N_2O + N_2.$$

Реакцией ароматического амина $ArNH_2$ с комплексом $[Ru(Bipy)_2(NO_2)Cl]^{2+}$ удалось превратить координированную нитрозильную группу в арилдиазониевый лиганд:

$$[Ru(Bipy)_2(NO_2)Cl]^{2+} + ArNH_2 \xrightarrow{CH_3CN} [Ru(Bipy)_2(NNAr)Cl]^{2+} + H_2O.$$

В апротонных растворителях вторичные и третичные ароматические амины реагируют с $[Ru(Bipy)_2X(NO)]^{2+}$, где $X = NO_2^-$ или Cl^-, образуя *N*-связанные ареновые комплексы:

$$\left[(Bipy)_2Ru\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO}{\diagdown X}\right]^{2+} + PhNRR' \xrightarrow{CH_3CN} \left[(Bipy)_2Ru\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N(=O){-}C_6H_4{-}NRR'}{\diagdown X}\right]^{+} + H^+.$$

Использование $[Ru(Bipy)_2Cl(^{15}NO)]^{2+}$ показало, что меченый азот сохраняется в нитрозоареновом комплексе.

Известны нитрозоареновые комплексы меди, никеля, кобальта, цинка, палладия и платины. Они получены взаимодействием соединений этих металлов с соответствующими нитрозоаренами, которые, в свою очередь, были образованы по реакции активированных ароматических соединений со свободным нитрозониевым ионом NO^+. Следовательно, координированный нитрозил в $[Ru(Bipy)_2X(NO)]^{2+}$ в реакциях с ароматическими аминами, приводящих к образованию нитрозоареновых комплексов $[Ru(Bipy)_2X\{N(O)C_6H_4NRR'\}]^+$, ведет себя химически как нитрозониевый ион. Замечено одно существенное различие в реакционной способности нитрозила в $[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+}$ и нитрозониевого иона. Так, для нитрозильного комплекса $[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+}$ реакции с третичными $PhN(CH_3)_2$ и вторичными $PhNHCH_3$ аминами, а также феноксидным ионом идут с выделением сразу *п*-нитрозоареновых комплексов, в то время как в реакции между водным раствором азотистой кислоты и $PhNHCH_3$ сначала образуется *N*-нитрозоаминовое соединение $PhN(CH_3)_2NO$. Нитрозоамин только в определенных условиях подвергается перегруппировке с образованием нитрозоарена *п*$=N(O)C_6H_4NHCH_3$.

Действием кислоты на нитритный нитрозоареновый комплекс $[Ru(Bipy)_2NO_2\{N(O)C_6H_4NRR'\}]^+$ осуществлено внутрисферное превращение нитритной группы в нитрозильную. Реакция проходит в две стадии:

$$[Ru(Bipy)_2NO_2\{N(O)C_6H_4(CH_3)_2\}]^+ + H^+ \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [Ru(Bipy)_2NO_2H\{N(O)C_6H_4N(CH_3)_2\}]^{2+};$$

$$[Ru(Bipy)_2NO_2H\{N(O)C_6H_4N(CH_3)_2\}]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Ru(Bipy)_2NO\{N(O)C_6H_4N(CH_3)_2\}]^{3+} + H_2O.$$

Из-за низкого сродства к протону положительно заряженного рутениевого комплекса первая ступень реакции является медленной. Спектрофотометрически для нее установлена зависимость первого порядка как от концентрации кислоты, так и от концентрации комплекса. В щелочной среде нитрозильная группа в комплексе $[Ru(Bipy)_2NO\{N(O)C_6H_4N(CH_3)_2\}]^{3+}$ внутрисферно претерпевает превращение в нитритную по реакции:

$$[Ru(Bipy)_2NO\{N(O)C_6H_4N(CH_3)_2\}]^{3+} + 2OH^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ru(Bipy)_2NO_2\{N(O)C_6H_4N(CH_3)_2\}]^{+} + H_2O.$$

Нитрозильная группа в $[Ru(Bipy)_2NO\{N(O)C_6H_4NRR'\}]^{3+}$ также реагирует с ароматическими аминами с получением второй нитрозоареновой группы в координационной сфере рутениевого иона:

$$[Ru(Bipy)_2NO\{N(O)C_6H_4NRR'\}]^{3+} + C_6H_5NRR' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ru(Bipy)_2\{N(O)C_6H_4NRR'\}_2]^{2+} + H^+.$$

Нитрозильный комплекс *транс*-$[Ru(Das)_2Cl(NO)]Cl_2$ реагирует с гидразином аналогично нитропруссидному комплексу. Первоначально считали, что продуктом реакции является комплекс с молекулярным азотом $[Ru(Das)_2Cl_2N_2]$, однако дальнейшие исследования привели к заключению, что образуется азидокомплекс состава $[Ru(Das)_2ClN_3]$:

$$\textit{транс}\text{-}[Ru(Das)_2ClNO]Cl_2 + 3N_2H_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \textit{транс}\text{-}[Ru(Das_2)ClN_3] + 2N_2H_5Cl + H_2O.$$

В спектре этого комплекса имеются характерные полосы поглощения при 2038 и 1317 $см^{-1}$, которые соответствуют антисимметричному и симметричному колебаниям азидного лиганда. Результаты исследований реакции гидразина с комплексом *транс*-$[Ru(Das)_2Cl(^{15}NO)]Cl_2$ показали, что азот нитрозила сохраняется в азидном продукте. Установлено, что комплекс *транс*-$[Ru(Das)_2ClN_3]$, полученный независимо реакцией *транс*-$[Ru(Das)_2Cl_2]$ с NaN_3 в кипящем 2-метоксиэтаноле, оказался полностью идентичным комплексу, полученному из нитрозильного соединения $[Ru(Das)_2Cl(NO)]Cl_2$ при его взаимодействии с гидразином.

Комплекс *транс*-$[Ru(Edas)_2Cl(NO)]Cl_2$ взаимодействует с гидразином аналогично:

$$\textit{транс}\text{-}[Ru(Edas)_2Cl(NO)]Cl_2 + 3N_2H_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \textit{транс}\text{-}[Ru(Edas)_2ClN_3] + 2N_2H_5Cl + H_2O.$$

Образование азидного лиганда при реакции координированной нитрозильной группы с гидразином связано с удалением из комплекса кислорода нитрозильной группы и отщеплением четырех протонов от молекулы гидразина. Для выделения возможного интермедиата была проведена реакция между фенилгидразином и *транс*-$[Ru(Das)_2Cl(NO)]Cl_2$. Продукт, полученный при проведении этой реакции в метаноле, имеет состав $[Ru(Das)_2Cl(NON_2HC_6H_5)]$. Присутствие фенильного кольца было установлено по наличию в ИК-спектре характерных полос поглощения. В ИК-спектре есть также слабая полоса при 3255 $см^{-1}$, которую связывают с валентным колебанием связи N—H. По этой причине лиганд, образованный по реакции фенилгидразина с координированной нитрозильной группой, рассматривается как оксофенилтриазеногруппа $O \leftarrow \overset{|}{N} = N—NHC_6H_5$. Обработка соединения, содержащего этот лиганд, соляной кислотой приводит к исходному комплексу $[Ru(Das)_2Cl(NO)]Cl_2$. Суммарную реакцию можно представить следующим уравнением:

$$[Ru(Das)_2Cl(NO)]^{2+} + 3H_2NNHC_6H_5 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ru(Das)_2Cl(NON_2HC_6H_5)] + 2NH_3NHC_6H_5{}^+.$$

Если взят незамещенный гидразин, то промежуточно образующийся лиганд теряет воду:

$$[Ru(Das)_2Cl(NONNH_2)] \longrightarrow [Ru(Das)_2ClN_3] + H_2O.$$

Аналогичный азидный комплекс получен при реакции *транс*-$[Ru(Das)_2Cl(NO)]Cl_2$ с азидным ионом. Нуклеофильная атака нитрозила азидным ионом привела к образованию молекулярного азота и оксида азота (I). Азидные ионы, находящиеся в избытке, входят во внутреннюю сферу комплекса:

$$[Ru(Das)_2Cl(NO)]^{2+} + 2N_3^- \longrightarrow [Ru(Das)_2ClN_3] + N_2 + N_2O.$$

Опыты с меченым азотом надежно показали, что в реакции $[Ru(Das)_2Cl(^{15}NO)]Cl_2$ с NaN_3 получившийся комплекс не содержал ^{15}N, а выделявшийся оксид азота (I) состоял из равных количеств $^{14}N^{14}NO$ и $^{14}N^{15}NO$. На этом основании предполагается, что в реакции промежуточно образуется циклический лиганд

Ru—^{15}N(—O—^{14}N=^{14}N—^{14}N—) [пятичленный цикл: ^{15}N, O, ^{14}N, ^{14}N, ^{14}N],

который затем уходит из комплекса с последующим разложением на N_2O и N_2.

Изучено взаимодействие между $[Ru(Das)_2Cl(NO)]^{2+}$ и рядом аминов, включающем аммиак, анилин, метиламин и диметиламин, в водной среде. Единственной реакцией, которую смогли обнаружить, была атака координированного нитрозила гидроксильным ионом с образованием $[Ru(Das)_2Cl(NO_2)]$. Аналогичный комплекс получен по реакции $[Ru(Das)_2Cl(NO)]^{2+}$ с раствором KOH в отсутствие каких-либо аминных оснований.

Разнообразны продукты действия нуклеофильных реагентов на нитрозильный лиганд в катионных комплексах рутения типа

$[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$. Как правило, каждый использованный нуклеофильный реагент дает смесь соединений, соотношение компонентов которой зависит от условий проведения синтеза. В водном растворе щелочи при комнатной температуре комплекс $[Ru(NH_3)_5NO]X_3$ превращается в $[Ru(NH_3)_4NH_2(NO)]X_2$ и $[Ru(NH_3)_5NO_2]X$. Первый комплекс (X = Br, I) был выделен из раствора при концентрации щелочи 0,5 моль/л, а второй (X = Cl, Br, I) при концентрации щелочи в 10 раз большей. В растворах с концентрацией щелочи 0,5—1,5 моль/л, появлялась примесь комплекса $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$. В водном растворе галогенводородной кислоты нитритная группа в комплексе $[Ru(NH_3)_5NO_2]^+$ превращается в нитрозильную с образованием $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$.

Аналогичное внутрисферное превращение нитритной группы в нитрозильную осуществлено в комплексах платины. Впервые оно было отмечено Е. Коефоедом в 1894 г. И. И. Черняев, Г. С. Муравейская и Л. С. Кораблина, а также Р. Левитус и Я. Раскован действием соляной кислоты на изомерные комплексы $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ получили и охарактеризовали нитрозильные соединения состава $[Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl_2(NO)]$. При взаимодействии соляной кислоты с $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ получен комплекс $[Pt(NH_3)_2Cl_3(NO)]$. Позднее были проведены аналогичные превращения изомерных комплексов $[Pt(NH_2CH_3)_2(NO_2)_2]$, а также $[PtEn(NO_2)_2]$. Подобного рода нитрозильные соединения А. И. Стеценко получила легко и с хорошим выходом взаимодействием аминатов платины (II) с нитритом калия в солянокислой среде. Р. Левитус с сотрудниками показали, что взаимодействие нитроплатинита с соляной кислотой протекает по реакции:

$$[Pt(NO_2)_4]^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons [Pt(NO_2)_3Cl_2(NO)]^{2-} + H_2O.$$

В присутствии бромистоводородной кислоты нитритная группа переведена в нитрозильную в комплексе иридия:

$$[IrBr_4(NO_2)]^{2-} + 2H^+ + Br^- \longrightarrow [IrBr_5(NO)]^- + H_2O.$$

Считают, что превращение координированного нитритного лиганда в нитрозильный в комплексах платины при взаимодействии с галогенводородными кислотами связано с увеличением координационного числа. Это существенное отличие от внутрисферного превращения нитритной группы в нитрозильную в комплексах железа, никеля и рутения, в которых координационное число не меняется.

Однако Г. С. Муравейская с сотрудниками показали, что в реакциях нитроаммиакатов платины (II) $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ и $[Pt(NH_3)_3NO_2]_2SO_4$ с серной и хлорной кислотами образование нитрозоперхлоратных и нитрозосульфатных комплексов типа $[Pt(NH_3)_3NO]X_2$, где $X = HSO_4^-$, ClO_4^-, не приводит к изменению координационного числа:

$$[Pt(NH_3)_3NO_2]_2SO_4 \xrightarrow[(HClO_4)]{H_2SO_4} [Pt(NH_3)_3NO]X_2.$$

В то же время координационное число увеличивается при координации группы SO_4^{2-}, так как образуются полимерные нитрозосульфаты типа $[Pt(NH_3)_3(NO)SO_4]X$, где $X = HSO_4^-$, ClO_4^-, Cl^- и $[Pt(NH_3)_2(NO)SO_4(HSO_4)]$.

Для нитрозокомплексов платины с NO-группой в плоскости квадрата осуществлено нитрозонитропревращение без разрыва связи $Pt—N_{NO}$, что подтверждено изотопным смещением частот нитрозо- и нитрогрупп в ИК-спектрах при использовании ^{15}N в нитрогруппе исходного нитротриаммина при проведении полного цикла превращений. Ю. Н. Кукушкин и Л. И. Данилина провели превращение координированной нитритной группы в нитрозильную в комплексах родия и показали, что в присутствии галогенводородных кислот HX образование нитрозильного соединения также сопровождается увеличением координационного числа центрального атома:

$$[Rh(PPh_3)_2CO(NO_2)] \xrightarrow{HX} [Rh(PPh_3)_2X_2(NO)].$$

Увеличение координационного числа происходит и при взаимодействии с азотной кислотой:

$$[Rh(PPh_3)_2CO(NO_2)] \xrightarrow{HNO_3} [Rh(PPh_3)_2(NO_3)_2(NO)]_2;$$

Эта реакция протекает при комнатной температуре в смеси хлороформа и этанола.

В водном растворе аммиака рутениевый комплекс $[Ru(NH_3)_5NO]X_3$ (X = Cl, I) превращается в гидроксосоединение $[Ru(NH_3)_4OH(NO)]X_2$. В зависимости от условий проведения реакции были обнаружены в небольших количествах соединения $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]I_2$ и $[Ru(NH_3)_5N_2]I_2$. Нитрозильный комплекс $[Ru(NH_3)_5NO]X_3$ ($X = Cl^-$, Br^-) при комнатной температуре легко реагирует с гидроксиламином с образованием соединения $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]X_2$. С применением меченного азотом-15 комплекса $[Ru(NH_3)_5{}^{15}NO]I_3$ было показано, что при его взаимодействии с гидроксиламином образуется $[Ru(NH_3)_5{}^{15}N^{14}NO]^{2+}$. Предполагают, что образование этого соединения идет через промежуточной комплекс $[Ru(NH_3)_5{}^{15}N(O)NOH]^+$, который затем разлагается на $[Ru(NH_3)_5{}^{15}N^{14}NO]^{2+}$ и гидроксильный ион. Попытки выделить соответствующий промежуточный комплекс реакцией $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ с CH_3NHOH, NH_2OCH_3 или CH_3NHOCH_3 оказались безуспешными. Каждый из этих реагентов действовал лишь как основание, т. е. получался тот же продукт, что и при взимодействии со щелочью.

При комнатной температуре реакция между комплексом $[Ru(NH_3)_5NO]Cl_3$ и гидразином приводит к образованию только $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$. При низкой температуре (—23 °C) уже через 30 с выделяется смесь продуктов $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ и $[Ru(NH_3)_5N_2O]^{2+}$. Аналогичная смесь комплексов была выделена и при комнатной температуре добавлением щелочи к насыщенному раствору $N_2H_6I_2$ и нитрозильного комплекса

$[Ru(NH_3)_5NO]I_3$. Если реакцию при низких температурах проводить в течение большего времени (3 мин), то выделяется небольшое количество азидного комплекса $[Ru(NH_3)_5N_3]I_2$.

Использование меченого комплекса $[Ru(NH_3)_5{}^{15}NO]^{3+}$ в реакции с гидразином показало, что в состав получающихся комплексов $[Ru(NH_3)_5{}^{14}N^{15}NO]^{2+}$ и $[Ru(NH_3)_5{}^{14}N^{15}N]^{2+}$ входит азот, содержащийся в координированном нитрозильном лиганде. Механизм реакций $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ с гидразином аналогичен механизму реакций с гидроксиламином. Интермедиат $[Ru^{II}(NH_3)_5NONHNH_2]^{2+}$, теряя аммиак, переходит в $[Ru(NH_3)_5N_2O]^{2+}$ или с потерей протона может давать сначала $[Ru(NH_3)_5N(O)NNH_2]^+$, а затем $[Ru^{II}(NH_3)_5N_3]^+$, который быстро переходит в $[Ru^{III}(NH_3)_5N_3]^{2+}$.

Были сделаны попытки сравнить реакционную способность $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ и аналогичного осмиевого соединения $[Os(NH_3)_5NO]^{3+}$. Осмиевый комплекс оказался инертным по отношению к нуклеофильным реагентам. Удалось провести только реакцию с гидразином, в результате которой был выделен комплекс $[Os(NH_3)_5N_2]^{2+}$. Такое отличие осмиевого комплекса от рутениевого можно объяснить тем, что осмий является лучшим, чем рутений, π-донором электронов по отношению к нитрозильному лиганду. Это делает нитрозильную группу менее склонной к взаимодействию с нуклеофильными реагентами.

Ф. Боттомлей с сотрудниками сообщили о факте взаимодействия гидроксильного иона и гидразина с нитрозильной группой комплекса $[Ru(OH)(NO_2)_4NO]^{2-}$ и гидроксиламина с нитрозильным лигандом в комплексе *цис*-$[Ru(NH_3)_4Cl(NO)]^{2+}$, не описывая конечные продукты.

При окислении иридиевого комплекса $[Ir(PPh_3)_3NO]$ хлором в присутствии метанола, этанола или пропанола нитрозильный лиганд реагирует с алкоголятным ионом по реакции:

$$[Ir(PPh_3)_3NO] \xrightarrow{Cl_2} [Ir(PPh_3)_2Cl_3NO]^+ \xrightarrow{OR^-} [Ir(PPh_3)_2Cl_3(RONO)].$$

Суммируя сведения об удачных и неудачных реакциях с участием нуклеофильных реагентов, Боттомлей [6] предположил существование общей взаимосвязи между ν(NO), или более точно силовой постоянной *F*(NO), и электрофильным поведением координированного нитрозила по отношению к различным нуклеофилам. Силовая постоянная *F*(NO) — легкоизмеряемая характеристика координированного нитрозила. Это позволило предсказать реакционную способность ряда соединений.

В табл. 2 приведены значения ν(NO) и *F*(NO) для серии комплексов. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о том, что некоторые из комплексов, приведенных в таблице, имеют линейные M—NO-группы. Из таблицы видно, что значения ν(NO) для реакционноспособных комплексов выше 1886 $см^{-1}$, а *F*(NO) > 1,38 кН/м.

Таблица 2

Частоты валентных колебаний и силовые постоянные группы NO в некоторых нитрозильных комплексах

Комплекс	ν (NO), $см^{-1}$	*F* (NO), Н/м	Нуклеофильный реагент
$[IrCl_5NO]^-$	2006	1600	OH^-, NH_3, N_3^-
$[IrBr_5NO]^-$	1953	1510	OH^-, NH_3, N_3^-, N_2H_4
$[Ir(PPh_3)_2Cl_3NO]^+$	1945	—	MeO^-, EtO^-
$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$	1938	1470	OH^-
$[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$	1925	1460	OH^-, NH_3, N_2H_4, NH_2OH
$[Ru(Bipy)_2Cl(NO)]^{2+}$	1927	1450	OH^-, N_3^-
$[Ru(CN)_5NO]^{2-}$	1927	—	OH^-
цис-$[Ru(NH_3)_5Cl(NO)]^{2+}$	1920	—	NH_2OH
$[Os(CN)_5NO]^{2-}$	1905	—	OH^-
$[RuOH(NO_2)_4NO]^{2-}$	1902	1410	OH^-, N_2H_4
$[RuCl_5NO]^{2-}$	1886	1390	Реакции не идут
$[Ru(Das)_2ClNO]^{2+}$	1886	1380	То же
транс-$[Ru(NH_3)_4(OH)NO]^{2+}$	1878	1350	»
$[Os(NH_3)_5NO]^{3+}$	1885	1340	»
$[Os(NH_3)_4(OH)NO]^{2+}$	1883	1230	

Хотя все сочетания нуклеофильных реагентов и комплексов не исследовались, некоторые отличительные черты этих реагентов становятся явными. Так, N_3^- реагирует с $[Ru(AA)_2Cl(NO)]^{2+}$ и $[IrBr_5NO]^-$, но не реагирует с $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$. Аммиак медленно реагирует с $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$, образуя смесь продуктов, а с $[IrBr_5NO]^-$ реакция идет мгновенно. В настоящее время исследуется роль нуклеофилов, однако из полученных результатов видно, что комплексы с ν(NO) > 1886 $см^{-1}$ и *F*(NO) > 1,38 кН/м будут иметь электрофильное поведение координированной нитрозильной группы.

В подтверждение этого положения был исследован ряд иридиевых комплексов типа $[IrX_5NO]^-$, где X=Cl, ν(NO) = =2008 $см^{-1}$ и X=Br, ν(NO) = 1953 $см^{-1}$, имеющих наивысшее значение из всех известных нитрозильных комплексов. Как видно из приведенных ниже уравнений, комплексы вступают в реакции с большим числом нуклеофильных агентов:

$$[IrX_5NO]^- + 2OH^- \rightleftarrows [IrX_5NO_2]^{3-} + H_2O;$$

$$[IrX_5NO]^- + NH_2OH \rightleftarrows [IrX_5H_2O]^{2-} + N_2O + H^+;$$

$$[IrX_5NO]^- + N_3^- + H_2O \longrightarrow [IrX_5H_2O]^{2-} + N_2O + N_2;$$

$$[IrX_5NO]^- + 2NH_3 \longrightarrow [IrX_5NH_3]^{2-} + N_2 + H_3O^+.$$

Установленная взаимосвязь, однако, пока дает возможность только предполагать реакционную способность, но не определя-

ет ее однозначно. Так, из высокого значения $\nu(NO)$ (1902 $см^{-1}$) в случае *цис*-$[Ru(NH_3)_4Br(NO)]Br_2$ следует ожидать и его высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным агентам. Однако даже при нагревании щелочного раствора этого комплекса происходит лишь превращение его в *транс*-$[Ru(NH_3)_4OH(NO)]^{2+}$. С другой стороны, комплексы $[Pt(NH_3)_3NO(SO_4)]X$, $[Pt(NH_3)_2(NO)SO_4(HSO_4)]$, в спектрах которых $\nu(NO)$ лежит в области более низких частот (1713—1810 $см^{-1}$), реакционны по отношению к нуклеофилу OH^-.

Реакции восстановления. Нитрозил как лиганд принципиально может быть восстановлен до нескольких соединений, имеющих промежуточные степени окисления: NO^0, NO^-, N_2, NH_3OH^+, N_2H_4, NH_3.

Установлено, что действие формальдегида или $SnCl_2$ на рутениевые комплексы $[RuX_5NO]^{2-}$, где $X=Cl^-$, Br^-, приводит к образованию темно-красных продуктов. Им сначала приписывали формулу $[Ru_2H_4X_8NO]^{3-}$, а затем $[Ru_2(H_2O)X_8NH_2]^{3-}$. Однако на основании данных химических анализов, исследования магнитных свойств, ИК- и КР-спектров эти соединения трактуются как $K_3[Ru_2^{IV}(H_2O)_2X_8N]$ с линейным мостиковым фрагментом Ru—N—Ru. Их можно считать первыми из нитридокомплексов рутения, информация о которых была опубликована в литературе. Они являются новыми членами группы μ-нитридокомплексов переходных металлов.

Другие примеры таких соединений — $[Os_2(NH_3)_8X_2N]X_3$, где X=Hal, и $[(PEt_2Ph)_3Cl_2ReNPtCl_2(PEt)_3]$, где PEt_3 — триэтилфосфин.

В качестве восстановителя координированной нитрозильной группы использован Cr(II). В кислой среде нитрозильный пентаммин рутения $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ чрезвычайно устойчивое соединение, при добавлении же ионов Cr(II) к подкисленному раствору этого комплекса происходит восстановление координированного нитрозила до аммиака:

$$[Ru(NH_3)_5NO]^{3+} + 6Cr^{2+} + 5H^+ \longrightarrow [Ru(NH_3)_6]^{2+} + 6Cr^{3+} + H_2O.$$

Изучение кинетики этой реакции методом остановленной струи показывает наличие нескольких промежуточных продуктов восстановления. Образование координированного аммиака из координированного нитрозила открывает возможности получения аминных комплексов, которые нельзя получить прямым воздействием с аммиаком. Эта идея нашла воплощение в синтезе моноаминобис(этилендиаминных) комплексов рутения.

Исследуя взаимосвязь между продуктами восстановления координированной нитрозильной группы, восстановителем и центральным атомом нитрозильного комплекса, Я. Армор сделал заключение о том, что в зависимости от выбранных восстановителя и центрального атома координированная нитрозильная группа может претерпевать полное шестиэлектронное восстановление, частичное двухэлектронное или глубина восстановления нитрозила может быть переменной.

С использованием оксида углерода в качестве восстановителя координированный нитрозил в комплексах рутения, родия и иридия восстановлен до оксида азота (I):

$$[RuL_2(NO)_2] \xrightarrow{CO} [RuL(CO)_4] + N_2O + CO_2;$$

$$[RhL_2(NO)_2]^+ \underset{NO}{\overset{CO}{\rightleftarrows}} [RhL_2(CO)_3]^+ + N_2O + CO_2;$$

$$[IrL_2(NO)_2]^+ \underset{NO}{\overset{CO}{\rightleftarrows}} [IrL_2(CO)_3]^+ + N_2O + CO_2,$$

где L — трифенилфосфин.

Механизм последнего процесса представляют так: сначала образуется пятикоординационный аддукт $[Ir(PPh_3)_2CO(NO)_2]^+$, в котором происходит быстрый переход кислорода от нитрозильной группы к координированной карбонильной. Затем следует внутримолекулярное взаимодействие второй нитрозильной группы с полученной системой («металл — нитреновый» интермедиат). Процесс приводит к вытеснению обеих нитрозильных групп и образованию координационно-ненасыщенного комплекса $[Ir(PPh_3)_2]^+$, который реагирует с оксидом углерода с образованием $[Ir(PPh_3)_2(CO)_3]^+$.

Восстановление координированного нитрозила оксидом углерода осуществлено также в следующих реакциях:

$$[Ir(PPh_3)_2Br(NO)_2] + 3CO \longrightarrow [Ir(PPh_3)_2(CO)_2Br] + N_2O + CO_2;$$

$$[Ir_2(PPh_3)_2(NO)_4] + 8CO \longrightarrow [Ir_2(PPh_3)_2(CO)_6] + 2N_2O + 2CO_2,$$

$$[Ir(PPh_3)_2Cl(NO_2)NO] + 4CO \longrightarrow [Ir(PPh_3)_2(CO)_2Cl] + N_2O + 2CO_2.$$

Некоторые исследователи [7] считают, что динитрозильные комплексы с «20-электронной» системой лучше рассматривать как промежуточные «18-электронные» системы с *N,N′*-связанной группой N_2O_2. В таких комплексах должно установиться сильное N—N-взаимодействие в соответствии со схемой: $[Ir(PPh_3)_2Br(NO)_2] \rightarrow [Ir(PPh_3)_2Br(N_2O_2)]$. Это предположение отличается от предложенного В. Ф. Джонсоном постулата тем, что N—N-взаимодействие имеет место до того, как происходит переход кислорода. Аналогичные N_2O_2 интермедиаты можно предположить и в процессах превращения комплекса $[Ir((PPh_3)_2Br(NO)_2]$ в $[Ir(PPh_3)_2Br(NO_2)(NO)]$ при взаимодействии с NO. Эта реакция описывается уравнением:

$$Ir(PPh_3)_2Br(NO)_2 + 2NO \longrightarrow [Ir(PPh_3)_2Br(NO_2)NO)] + N_2O.$$

В противоположность этому, комплекс $[Fe(PPh_3)_2(NO)_2]$ в реакции с оксидом углерода дает $[Fe(PPh_3)(CO)(NO)_2]$ и $[Fe(CO)_2(NO)_2]$, но не происходит образования ни CO_2, ни N_2O.

Радиолизом водного раствора $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ в присутствии бутилового спирта получен комплекс сложного состава

$[Ru(NH_3)_5\{(NO)CH_2C(CH_3)_2OH\}]^{2+}$, который можно формально описать как Ru(II) алкилнитрозокомплекс со связью C—N и представить в виде двух таутомерных форм:

$$\mathrm{Ru^{II}{-}N(={:}O{:})}{-}R \longleftrightarrow \mathrm{Ru^{III}{-}N(=\dot{O}{:})}{-}R.$$

Электрохимические реакции нескольких нитрозильных комплексов приведены в обзоре Машека [8]. В частности, описывается восстановление нитрозила в нитропруссидном ионе:

$$Fe(CN)_5NO^{2-} \overset{e}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_5NO^{3-} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_5NOH^{2-} \overset{e}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_5NOH^{3-} \xrightarrow{2e,\ 2H^+} Fe(CN)_5NH_2OH^{3-}$$

В этой цепи превращений восстановление нитрозильной группы дополняется протонированием образующихся продуктов.

9.3. НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНИРОВАННОЙ НИТРОЗИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Нуклеофильные свойства координированного нитрозила проявляются в двух типах реакций: во-первых, в протонировании [5, 9—12] с образованием координированного нитроксильного (HNO) и гидроксиламинового лигандов; во-вторых, в окислении посредством кислорода [13—16] или оксида азота [17]. Существует мнение, что нуклеофильное взаимодействие с данными электрофильными реагентами характерно для координированной группы NO^-, нелинейно связанной с центральным атомом. Экспериментальных данных по этим типам превращений нитрозильной группы пока мало.

Реакции протонирования. Нитрозильная группа комплекса $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ реагирует с протонами с образованием $[Fe(CN)_5(NOH)]^{2-}$. Проведено протонирование координированного нитрозила в комплексе кобальта хлорной кислотой:

$$[Co(Das)_2Br(NO)]^+ + H^+ \longrightarrow [Co(Das)_2Br(NOH)]^{2+}.$$

Действие небольших количеств хлорида водорода на родиевый комплекс $[Rh(PPh_3)_3NO]$ приводит к образованию устойчивого пятикоординационного комплекса $[Rh(PPh_3)_2Cl_2(NO)]$, а избыток HCl переводит нитрозильную группу в гидроксиламин:

$$[Rh(PPh_3)_3NO] \xrightarrow{2HCl} [Rh(PPh_3)_2Cl_2(NO)];$$

$$[Rh(PPh_3)_3NO] \xrightarrow{3HCl} [Rh(PPh_3)_2Cl_3(NH_2OH)].$$

Первоначально продуктом взаимодействия координированного лиганда в этой реакции считали HNO. Аналогично нитрозильная группа в $[Ir(PPh_3)_3NO]$ в присутствии избытка HCl или HBr превращается в координированный гидроксиламин:

$$[Ir(PPh_3)_3NO] \xrightarrow{3HX} [Ir(PPh_3)_2X_3(NH_2OH)].$$

Считают вероятным, что эта реакция идет через образование промежуточных соединений

$$[Ir(PPh_3)_3Cl(NOH)] \xrightarrow{HCl} [Ir(PPh_3)_3Cl_2(NHOH)] \xrightarrow{HCl} [Ir(PPh_3)_2Cl_3(NH_2OH)].$$

Нитрозильные осмиевые комплексы $[Os(PPh_3)_2CO(NO)Cl]$ и $[Os(PPh_3)_2(NO)_2]$ реагируют обратимо с одной и двумя молекулами соляной кислоты с образованием соответственно $[Os(PPh_3)_2CO(NOH)Cl_2]$ и $[Os(PPh_3)_2Cl_2(NHOH)NO]$.

Реакции окисления координированного нитрозила. С. Г. Кларксон и Ф. Басоло показали, что комплексы, содержащие уголковый фрагмент Co—N—O, взаимодействуют с молекулярным кислородом. Метанольный или ацетоновый растворы $[CoL_4NO]$ реагируют с O_2 в присутствии азот- и фосфорсодержащих оснований (B) с образованием нитритокомплексов. Было найдено, что стехиометрия реакций соответствует уравнению:

$$CoL_4NO + B + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CoL_4BNO_2,$$

где L_4 — тетрадентатное хелатное основание Шиффа с зарядом —2 или два бидентатных диалкилдитиокарбаматных лиганда; B=Py; 4-MePy; 4-NH_2Py; *н*-PrNH_2; (*изо*-Pr)$_2$NH; Et_3N; PMe_2Ph.

Спектрофотометрическое изучение кинетики этих реакций показало, что они первого порядка как по концентрации комплекса, так и по концентрации кислорода. Скорость реакции возрастает при увеличении концентрации и силы азотсодержащих оснований. Чем выше электронная плотность на нитрозильном азоте в случае более сильного основания, тем быстрее протекает реакция. Предварительные наблюдения показывают, что фосфиновые и фосфитные лиганды оказывают аналогичное действие. Предполагаемый механизм реакции:

$$CoL_4NO + B \overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons} CoL_4BNO;$$

$$CoL_4BNO + O_2 \xrightarrow{\text{медленно}} CoL_4BN(O)(O{-}O);$$

$$CoL_4BN(O)(O{-}O) + CoL_4BNO \xrightarrow{\text{быстро}} BL_4CoN(O)(O{-}O)N(O)CoL_4B;$$

$$BL_4CoN(O)(O{-}O)N(O)CoL_4B \xrightarrow{\text{быстро}} 2CoL_4B(NO_2).$$

Изучение процесса активации малых молекул переходными металлами способствовало исследованию реакции диметилглиоксиматнитрозильного комплекса кобальта с кислородом. Ранее

было известно, что в отсутствие добавок лиганда B комплекс $[Co^{II}(DH)_2NO]$ быстро окисляется в присутствии кислорода в $[Co^{III}(DH)_2(H_2O)NO_2]$. Проведение реакции в присутствии основания B привело к образованию уже не нитрито-, а нитратокомплекса $[Co(DH)_2B(NO_3)]$, B-*трет*-BuPy; CNPy; PPh_3.

В водном растворе рутениевый нитрозильный комплекс $[RuO_2(NO_3)(NO)_2]_2O$ реагирует с кислородом воздуха с образованием $[RuO_2(H_2O)(NO_3)_2NO_2]$. В присутствии оксида углерода координированный кислород в рутениевом комплексе $[RuO_2(PPh_3)_2Cl(NO)]$ сочетается с координированной нитрозильной группой с образованием NO_3^-. Получается смешанный нитратнохлоридный комплекс Ru(II):

$$Cl(NO)(PPh_3)_2Ru(O_2) \xrightarrow{CO} Cl(NO_3)(PPh_3)_2Ru(CO)_2$$

Комплекс $[Ru(PPh_3)_2(NO)_2]$ взаимодействует с двумя молекулами кислорода с образованием $[RuO_2(PPh_3)_2NO_3(NO)]$. Первая ступень этого процесса — окисление нитрозильного лиганда до нитрата с образованием ненасыщенного комплекса $[Ru(PPh_3)_2NO_3(NO)]$, который затем реагирует с кислородом дальше до $[RuO_2(PPh_3)_2NO_3(NO)]$.

В присутствии изоцианида комплекс $[Os(PPh_3)_2(CO)_2NO]^+$ довольно быстро реагирует с кислородом с образованием $[Os(PPh_3)_2CO(CNR)_2NO_2]^+$, где R — *n*-толил.

Псевдотетраэдрический ион $[Ir(PPh_3)_2(NO)_2]$ при взаимодействии с кислородом на свету дает $[Ir(PPh_3)_2NO_3(NO)]$.

Из приведенных выше реакций видно, что окисление нитрозильной группы приводит к образованию нитритного или нитратного ионов. Было высказано предположение [14], что частота валентного колебания нитрозильной группы может служить неплохим критерием для предсказания образования нитритных или нитратных продуктов окисления нитрозильной группы. Если комплексы имеют $\nu(NO) \sim 1600$—1700 см$^{-1}$, они дадут MNO_2, комплексы с $\nu(NO) \sim 1710$—1765 см$^{-1}$ будут давать MNO_3. Однако в работе показано [18], что $\nu(NO)$ все же не всегда является удовлетворительным критерием. Так, иридиевые комплексы типа $[Ir(PPh_3)_2(CO)ClX(NO)]$ значение $\nu(NO)$ для которых находится в области 1520—1560 см$^{-1}$ (это самые низкие значения по сравнению с $\nu(NO)$ ранее полученных комплексов), окисляются исключительно до нитратокомплексов $[Ir(PPh_3)_2(CO)ClX(NO_3)]$. Кинетические данные свидетельствуют о том, что скорость окисления уменьшается в зависимости от X в следующем порядке:

$$I^- > Br^- > Cl^- > NCS^- > NCO^- > N_3^-.$$

Установлено, что комплекс $[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl(NO)]BF_4$ окисляется только в присутствии пиридина или пиколина. При этом образуется смесь нитрато-, нитро- и нитритокомплексов.

С библиографией по теме данной главы можно ознакомиться в обзорной статье [19].

Глава 10

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КООРДИНИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА

10.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ С ДИАЗОТОМ

Первое комплексное соединение с молекулярным азотом (диазотом) в качестве лиганда было синтезировано в 1965 г. Алленом и Сеноффом [1]. Это был комплекс $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$. С тех пор получены многие соединения различных металлов с диазотом. Наиболее распространенными являются комплексы с торцевым расположением молекулы. Неподеленная пара электронов одного из атомов азота образует донорно-акцепторную σ-связь, а заполненные *d*-орбитали иона металла участвуют в образовании π-дативной связи с вовлечением π-разрыхляющих орбиталей молекулы диазота (рис. 10).

Считают, что при координации молекулы диазота происходит ослабление связи азот—азот вследствие образования кратной связи металл—азот:

$$\ddot{N}\equiv\ddot{N}\rightarrow :M \longleftrightarrow :\ddot{N}^{-}=N^{+}=M: \longleftrightarrow :\ddot{N}:^{2-}-N^{+}\equiv M^{+}$$

Неравноценность атомов азота в комплексах с торцевым расположением молекул N_2 проявляется в рентгеноэлектронных спектрах. При таком расположении данного лиганда энергия 1*s* электронов атомов азота различается и в рентгеноэлектронных спектрах имеется два пика.

Молекула диазота в комплексах, как правило, характеризуется сильной и четкой полосой в ИК-спектрах, в области 1920—2175 см$^{-1}$. Однако в большинстве случаев полоса $\nu(N\equiv N)$ локализована в более узком интервале.

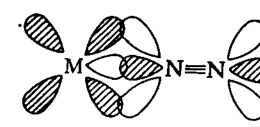


Рис. 10. Схема образования σ- и π-связей молекулы азота с ионом металла.

Ниже приведены значения $\nu(N\equiv N)$ для различных комплексов, см$^{-1}$:

$[Ru(NH_3)_5N_2](BF_4)_2$	2144
$[RuEn_2(N_2)(H_2O)](BPh_4)_2$	2130
$[Os(NH_3)_5N_2](BF_4)_2$	2055, 2064
$[IrX(N_2)(PR_3)_2]$*	2051—2113
$[RhCl(N_2)(PPh_3)_2]$	2152
$[OsX_2(N_2)(PR_3)_3]$*	2062—2090
$[Co(N_2)(PPh_3)_3]$	2088
$[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$	2033—2088
$[Ru(H)_2N_2(PPh_3)_3]$	2147
$[Os(H)_2N_2(PEtPh_2)_3]$	2082

* X — галогениды и псевдогалогениды.

Известно большое число комплексов переходных металлов с молекулярным азотом [2; 3, с. 47]. Они наиболее распространены для элементов VIII, VII и VI групп периодической системы. Отмечена тенденция к увеличению стабильности аналогичных соединений с увеличением порядкового номера в группе и при переходе справа налево по триадам VIII группы. Стабильность комплексов сильно зависит от природы органических радикалов внутрисферных фосфинов. Например, арилфосфины дают более стабильные комплексы с молекулярным азотом, чем алкилфосфины.

10.2. ТИПЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ КООРДИНИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА

Интерес к комплексным соединениям с молекулярным азотом, в частности, связан с решением проблемы активации молекулы диазота посредством координации к иону металла с целью превращения ее в различные соединения. Большие надежды возлагались на реакции восстановления молекулярного азота до аммиака или гидразина. Начало таким исследованиям было положено М. Е. Вольпиным с сотрудниками в 1964 г. Для этой цели выбирали системы, обладающие восстановительными свойствами и способные образовывать координационные соединения с молекулярным азотом. Например, были использованы системы, содержащие галогениды переходных металлов и восстановители типа RMgX, AlR_3, LiR. М. Е. Вольпиным было показано, что в таких системах при комнатной температуре и невысоких давлениях молекулярный азот восстанавливается до аммиака. Изучение механизма реакции восстановления молекулярного азота в различных системах свидетельствовало об образовании и активном функционировании комплексов переходных металлов с молекулярным азотом.

А. Е. Шиловым с сотрудниками было показано, что в присутствии солей магния молекулярный азот в мягких условиях восстанавливается ванадием (II) до гидразина. Ф. Бруне во Франции показала, что диазот восстанавливается до гидразина соединениями титана (II) в тетрагидрофуране.

Интересно, что использование в качестве восстановителя молекулярного водорода не приводило к восстановлению внутрисферного диазота. Как правило, происходит обратимое замещение во внутренней сфере молекул диазота на водород. Важно отметить, что в азотфиксирующих биологических системах молекулярный водород обычно играет роль ингибитора процесса связывания азота.

Превращение внутрисферного диазота в гидридные соединения осуществляют под действием протонных кислот. Так, Т. А. Георге с сотрудниками убедительно показали, что комплекс $[Mo(N_2)_2QPPh_3]$, где $Q=PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$ взаимодействует с безводным HBr в ТГФ в соответствии с уравнением

$$2[Mo(N_2)_2QPPh_3] + 8HBr \longrightarrow 2NH_4Br + 2[MoBr_3Q] + 2N_2 + 2PPh_3.$$

Роль восстановителя в этой реакции выполняет молибден (0). Затем этой же группой химиков было установлено, что при проведении данной реакции в CH_2Cl_2 или C_6H_6 основным продуктом является гидразин. Т. А. Георге с сотрудниками считают, что промежуточным в этих реакциях является комплекс с гидразидным лигандом NNH_2. В тетрагидрофуране реакция протекает в соответствии со схематичными уравнениями:

$$\{Mo(N_2)_2\} \xrightarrow{2H^+} \{Mo(NNH_2)\}^{2+} + N_2;$$

$$\{Mo(NNH_2)\}^{2+} \xrightarrow{2H^+} {}^1/_2N_2 + NH_4^+ + \{Mo(III)\}.$$

В бензоле происходит четырехэлектронное восстановление азота до гидразина с образованием соединения Mo (II)

$$2\{Mo(NNH_2)\}^{2+} \xrightarrow{3H^+} N_2H_5^+ + N_2 + 2\{Mo(II)\}$$

или образованием комплекса Mo (IV)

$$\{Mo(NNH_2)\}^{2+} \xrightarrow{3H^+} N_2H_5^+ + \{Mo\ (IV)\}.$$

Аналогичные результаты были получены японскими химиками Т. Такахаши и сотрудниками, которые установили, что при взаимодействии комплексов *цис*-$[M(N_2)_2L_4]$, так же, как и $[MX_2(NNH_2)L_3]$, где M=Mo, W; X=Cl, Br; $L=PMe_2Ph$, с избытком HX образуется смесь гидразина и аммиака. Наибольший выход гидразина получается при использовании в качестве растворителя 1,2-диметоксиэтана. В других растворителях — тетрагидрофуране, диглиме, метаноле — преимущественно образуется аммиак.

Гидразидный лиганд NNH_2 во внутренней сфере комплексов способен к разнообразным превращениям. Он вступает в реакции конденсации с альдегидами и кетонами; реагирует

с ацилгалогенидами, циклическими ангидридами и арилизоцианидами:

Частичное депротонирование гидразидного лиганда NNH_2 приводит к образованию диазенидного лиганда NNH^-. Депротонирование проводят основаниями, такими, как третичные амины или водные растворы карбонатов щелочных металлов. Диазенидные комплексы, по сравнению с соответствующими гидразидными имеют заряд на единицу ниже и, следовательно, обладают большей нуклеофильностью. По этой причине диазенидные комплексы вольфрама типа [WX(Dppe)(NNH)] взаимодействуют с дициано-2-этоксиэтаном:

Первое сообщение о превращении координированной молекулы азота в соединение со связью азот—углерод было сделано Дж. Чаттом с сотрудниками в 1972 г. В нем было показано, что при действии ацилгалогенидов в присутствии кислот HX на комплекс $[W(N_2)_2(Dppe)_2]$ происходит образование соединений типа $[WX(N_2HCOR)(Dppe)_2]X$. Позже Т. А. Георге с сотрудниками установили, что алкилбромиды и алкилиодиды взаимодействуют с комплексами $[M(N_2)_2(Dppe)_2]$, где M=Mo или W, с образованием 2-алкилдиазенидо-N-производных в соответствии с уравнением

$$[M(N_2)_2(Dppe)_2] + RX \longrightarrow [MX(N_2R)(Dppe)_2] + N_2.$$

Аналогичные реакции протекают с арилгалогенидами.

В алкилдиазенидном лиганде атом азота, связанный с углеродом, может быть протонирован посредством сильных кислот с образованием соответствующих алкилгидразидных комплексов, например, по реакции

$$[MoX(N_2R)(Dppe)_2] + HBF_4 \longrightarrow [MoX(N_2HR)(Dppe)_2]BF_4.$$

Алкилирование координированной молекулы азота может быть проведено и более глубоко. Например, на свету комплекс $[Mo(N_2)_2(Dppe)_2]$ под действием метилиодида превращается в $[MoI(Dppe)(NNR_2)]$. Установлено, что реакция протекает по радикальному механизму и описывается рядом последовательных стадий:

Японские химики М. Хидаи, К. Комори с сотрудниками осуществили триметилсилирование координированной молекулы диазота и установили, что при взаимодействии комплекса *цис*-$[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ с Me_3SiI в бензоле при умеренном нагревании происходит образование двух продуктов:

транс-$[WI(NNSiMe_3)(PMe_2Ph)_4]$ и $[WI_2(NNHSiMe_3)(PMe_2Ph_3)_3]$.

Строение комплексов доказано рядом независимых методов.

Ацилирование координированной молекулы азота может быть достигнуто посредством ангидрида трифторуксусной кислоты. Так, взаимодействием молибденового и вольфрамового комплексов $[M(N_2)_2(Dppe)_2]$ с $(CF_3CO)_2O$ в ТГФ в атмосфере азота с последующей перекристаллизацией был выделен и охарактеризован комплекс $[M(Dppe)_2(NNCOCF_3)O_2CCF_3]$.

При образовании торцевых комплексов на атоме азота, не участвующем в координации, имеется неподеленная электронная пара. Установлено, что она может также участвовать в образовании связи с акцепторами электронов, например с $AlMe_3$.

В заключение целесообразно привести схему превращений

координированной молекулы азота [4]:

$$\mathrm{M{\equiv}N{-}N{-}SiMe_3} \xleftarrow{\mathrm{Me_3SiI}} \mathrm{M{-}N_2} \xrightarrow{\mathrm{HX}} \left\{\mathrm{M{\equiv}\overset{+}{N}{-}N}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{X^-}$$

$$\mathrm{M{-}N_2} \xrightarrow{\mathrm{RX}} \mathrm{M{=}\overset{+}{N}{=}N{-}R}$$

$$\mathrm{M{-}N_2} \xrightarrow{\mathrm{(CF_3CO)_2O}} \mathrm{(CF_3CO)_2M{=}\overset{+}{N}{=}N{-}C({=}O){-}CF_3}$$

$$\mathrm{M{-}N_2} \xrightarrow{\mathrm{AlMe_3}} \mathrm{M{-}N{\equiv}N{-}AlMe_3}$$

$$\mathrm{M{-}N_2} \xrightarrow{\mathrm{MeX}} \left\{\mathrm{M{\equiv}\overset{+}{N}{-}N}\begin{matrix}\mathrm{Me}\\ \mathrm{Me}\end{matrix}\right\}\mathrm{X^-}$$

Эта схема отражает известный к настоящему времени литературный материал.

10.3. АРИЛДИАЗОНИЙ-КАТИОН — ЛИГАНД КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как было показано в предыдущем разделе, в результате электрофильной атаки алкильными, арильными или ацильными группами координированной молекулы диазота получаются диазенатные комплексы. Внимание исследователей привлечено к этим соединениям и диазониевым катионам, как лигандам координационных соединений.

Первое комплексное соединение с арилдиазониевым лигандом $\mathrm{ArN^+}$ было получено Р. Б. Кингом и М. Б. Биснеттом в 1964 г. по реакции:

$$\mathrm{[CpMo(CO)_3]^- + \textit{n}\text{-}MeOC_6H_4N_2^+ \xrightarrow{ТГФ} [CpMo(CO)_2(N_2C_6H_4\text{-}\textit{n}\text{-}OMe] + CO.}$$

В настоящее время разработано несколько принципиально различающихся способов синтеза арилдиазенатных (арилазо-) комплексных соединений переходных металлов [5].

Одна из причин большого внимания исследователей к диазенатному лиганду — его электронная аналогия с нитрозильным лигандом. Как и нитрозильный лиганд $\mathrm{NO^+}$, арилдиазонийный ион $\mathrm{ArN_2^+}$ образует σ-связь за счет неподеленной электронной пары концевого атома азота и π-дативную связь за счет смещения *d*-электронов центрального иона на π*-орбитали лиганда (рис. 11).

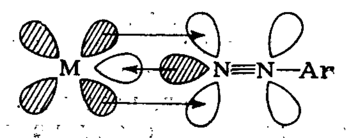


Рис. 11. Схема образования σ- и π-связей иона арилдиазония с ионом металла.

С этой точки зрения угол между связями N—N—C должен быть близок к 180 °C. Однако с точки зрения метода валентных связей возможно перераспределение электронов таким образом, что на атоме азота, связанном с арильным радикалом, появится неподеленная электронная пара и гибридизация его атомных орбиталей изменится от sp к sp^2:

$$\mathrm{\ddot{M} \leftarrow :N{\equiv}\overset{+}{N}{-}Ar \longrightarrow \overset{+}{M}{\leftleftarrows}N{=}\ddot{N}{\diagdown}Ar}$$

В этом случае угол между связями N—N—C должен приближаться к 120 °C.

Рентгеноструктурные данные показывают, что в большинстве исследованных арилдиазенатных комплексов угол между связями N—N—C близок к 120°.

Наличие неподеленной электронной пары на атоме азота, связанном с арильным радикалом, способствует его протонированию с образованием лиганда $\mathrm{NN(H)Ar^{2+}}$.

Химия арилдиазенатных комплексов в последние 15 лет интенсивно развивается. Синтезированы комплексные соединения хрома, марганца, железа, кобальта, молибдена, вольфрама, рения, рутения, осмия, иридия и платины. Уже сейчас можно отметить, что несмотря на электронную аналогию нитрозильного и арилдиазенатного лигандов нитрозильные комплексы все же более устойчивы, чем аналогичные арилдиазенатные.

Глава 11

РЕАКЦИИ ВНУТРИСФЕРНЫХ ФОСФИНОВ

Фосфиновые комплексы сыграли исключительно большую роль в развитии представлений о координационной связи, геометрическом строении и структуре комплексов, а также взаимном влиянии внутрисферных лигандов. Важное свойство фосфинов — их способность стабилизировать комплексы с необычными степенями окисления ионов металлов. Стабилизация комплексов, в которых металл имеет степень окисления равную нулю, для фосфиновых лигандов характерна почти в такой же мере, что и для карбонильных. Встречаются случаи, хотя и гораздо реже, где фосфиновые лиганды стабилизируют необычно высокие степени окисления металлов, например $\mathrm{Ni(PEt_3)_2Br_3}$.

Фосфиновые комплексы широко используют в качестве катализаторов разнообразных реакций, применяемых в многотоннажных производствах органического синтеза.

В отличие от аминов, аналогичные фосфины обладают гораздо меньшей основностью. Это связано с большей диффузностью валентных орбиталей атома фосфора и его меньшей электроотрицательностью по сравнению с атомом азота.

Молекула фосфина PH_3, как и молекула аммиака, имеет пирамидальное строение, однако угол между связями H—P—H составляет 93°. Это означает, что в молекуле PH_3 связи образованы не гибридными sp^3-орбиталями, а почти чистыми p-орбиталями фосфора. При переходе к замещенным фосфинам углы увеличиваются. Например, в молекуле фторида фосфора (III), они составляют 97,8°, в молекуле триметилфосфина— 98,6°, а в молекуле трифенилфосфина — 103°. Таким образом, в замещенных фосфинах орбитали атома фосфора гибридизованы в большей мере, чем в фосфине. Этим объясняется очень большая разница в основных свойствах фосфина и его алкил- и арилзамещенных. При протонировании фосфина угол между валентными связями изменяется от 93 до 109°, для чего требуется большая энергия возбуждения. У замещенных фосфинов изменение углов значительно меньше, поэтому их основные свойства выражены сильнее. Другой причиной есть разница в сольватации протонированной и непротонированной форм.

Основность фосфинов, как и аминов, снижена, но менее резко, если алкильные радикалы замещены на арильные, что часто объясняется образованием π-связи между атомом фосфора и фенильным кольцом. В результате может происходить делокализация электронной плотности на атоме фосфора и, если не учитывать сольватационных эффектов, понижение основности соответствующего фосфина.

В отличие от азота, фосфор имеет вакантные d-орбитали. При образовании координационной связи они могут принимать электроны с заполненных d-орбиталей иона металла. Таким образом, кроме σ-связи (как в соединениях с аминами) фосфины могут образовывать дополнительную связь по π-типу. Такая связь получила название дативной π-связи. Эти представления развивал Дж. Чатт в начале 50-х годов. Доказательством существования дативной π-связи он получил из данных о прочности соединений PF_3 с $PtCl_2$ и с BF_3. Платина (II) имеет заполненные электронами d-орбитали, которые могут быть π-донорами электронов. У атома бора таких орбиталей нет. Этим Чатт объяснял прочную связь PF_3 с Pt (II) и крайне неустойчивую связь PF_3 с BF_3. Отсутствием заполненных электронами d-орбиталей у атома алюминия объясняется весьма слабая координационная связь между хлоридом алюминия и фторидом бора в соединении $AlCl_3 \cdot BF_3$.

Вследствие высокой электроотрицательности фтора донорные свойства молекулы PF_3 должны быть выражены чрезвычайно слабо. Однако в комплексах переходных металлов недостаток электронной плотности на атоме фосфора этой молекулы компенсирован за счет π-донорных свойств иона металла. Таким образом, недостаток электронной плотности, вызванный одними связями, компенсируется электронной плотностью другой связи. Это очень важный момент в теории Чатта. Соответствующий эффект был назван в литературе синергическим.

Тенденция к передаче электронной плотности с d-орбиталей металла на пустые π-орбитали лиганда должна быть больше для комплексов металлов со степенью окисления ноль, чем с положительной степенью окисления. В первом случае электронная плотность на d-орбиталях металла выше, а следовательно, выше и склонность к образованию π-дативной связи. Считается, что это одна из причин стабилизации комплексов с низкими степенями окисления металла лигандами π-акцепторного типа. Вероятно, не случайно, что одно из первых указаний на наличие π-связи было получено на комплексах никеля (0). Следует отметить, что имеются работы, в которых ставится под сомнение наличие π-дативной связи металл→фосфор в фосфиновых комплексах переходных металлов.

В ИК-спектрах первичных фосфинов имеется полоса 2280 ± 6 см$^{-1}$, которая приписывается валентным колебаниям связи P—H, а полосы 1077 ± 4 и 805 ± 10 см$^{-1}$ относят к деформационным колебаниям связей P—H. Валентные колебания связей P—H вторичных фосфинов расположены в той же области, что и первичных. Полосы в интервале 650—800 см$^{-1}$ в спектрах третичных фосфинов относят к колебаниям связей P—C, а полосы при 420 и 520 см$^{-1}$ связывают с колебаниями связи фосфора с углеродом фенильной группы.

Поскольку основные свойства вторичных фосфинов выражены слабо, то для них становятся заметными кислотные свойства. При координации к иону металла кислотные свойства, естественно, усиливаются. При отщеплении протона от вторичного фосфина

$$R_2\ddot{P}H \longrightarrow [R_2\ddot{P}:]^- + H^+$$

на атоме фосфора появляется дополнительная электронная пара. Таким образом, ион R_2P^- может выступать в качестве мостикового лиганда, связывающего два иона металла.

Образование мостиковых комплексов, содержащих остатки вторичных фосфинов, впервые доказал Р. Г. Хейтер, который установил, что при взаимодействии $[Pd(PEt_3)_2Cl_2]$ с диэтилфосфином в присутствии паратолуидина протекает следующая реакция:

$$2[Pd(PEt_3)_2Cl_2] + 2Et_2PH + 2n\text{-}MeC_6H_4NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Pd(PEt_3)(PEt_2)Cl]_2 + 2n\text{-}MeC_6H_4NH_2 \cdot HCl + 2PEt_3.$$

Димерный комплекс имеет строение

Et₃P, Cl — Pd (μ-PEt₂)₂ Pd — Cl, PEt₃

$$\begin{array}{ccccc} Et_3P & & PEt_2 & & Cl \\ & Pd & & Pd & \\ Cl & & PEt_2 & & PEt_3 \end{array}$$

Мостиковые комплексы могут быть получены и прямым взаимодействием дигалогенида палладия с дифенилфосфином по реакции

$$2[Pd(Ph_2PH)_2Br_2] + n\text{-}MeC_6H_4NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Pd(Ph_2PH)(Ph_2P)Br]_2 + n\text{-}MeC_6H_4NH_2 \cdot HBr.$$

Строение этого и приведенного выше димерных комплексов аналогичны.

Существуют комплексы с фосфидной мостиковой группой, например:

$$\left[\begin{array}{ccccc} & PEt_3 & & PEt_3 & \\ & | & & | & \\ H- & Pt & -PH_2- & Pt & -H \\ & | & & | & \\ & PEt_3 & & PEt_3 & \end{array}\right] Cl.$$

Этот мостиковый комплекс был получен взаимодействием *транс*-$[PtCl(H)(PEt_3)_2]$ с Me_3SiPH_2 или с H_3SiPH_2.

Э. Улих и П. Мюллер синтезировали мостиковый комплекс $[(PPh_3)_2Ni(\mu\text{-}PPh_2)Ni(PPh_3)]Li\cdot5{,}5$ТГФ взаимодействием $LiPPh_2$ с $(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)$ в тетрагидрофуране. В нем содержится только одна мостиковая группа PPh^-_2.

11.1. ОКИСЛЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ

Известно, что свободные третичные фосфины относительно легко окисляются под действием большого числа кислородсодержащих реагентов (молекулярного кислорода, озона, пероксидов и др.). Установлено, что взаимодействие алифатических фосфинов с молекулярным кислородом протекает по свободно-радикальному механизму [1] и приводит к образованию смеси продуктов общей формулы $R_nP(O)(OR)_{3-n}$ [2, 3]. Считают [1], что первая стадия окисления включает перенос неспаренного электрона от кислорода к фосфору по схеме:

$$-\overset{|}{\underset{|}{P}}: + O_2 \longrightarrow \equiv\dot{P}-O-\dot{O} \longleftrightarrow \equiv P\langle{}^{O}_{O}| \longrightarrow \equiv P=O + O.$$

Основные продукты жидкофазного окисления некоторых триалкилфосфинов PR_3 кислородом — оксиды R_3PO, фосфинаты $R_2P(O)(OR)$, фосфонаты $RP(O)(OR)_2$ и триалкилфосфаты $(RO)_3PO$, где $R—C_4H_9$, циклогексил C_6H_{11} [2].

Окисление фосфинов до фосфиноксидов обусловлено, по-видимому, высокими значениями энергии связи фосфорильной группы $P=O$ в R_3PO, образующейся за счет перекрывания $d_\pi-d_\pi$-орбиталей.

По сравнению с алифатическими фосфинами ароматические, в том числе трифенилфосфин, окисляются в незначительной степени и требуют применения более сильных окислителей. Введение в реакционную смесь некоторых комплексов переходных металлов способствует направленному окислению фосфинов до соответствующих фосфиноксидов и часто исключает образование побочных продуктов. Установлено, что каталитическая способность таких фосфиновых комплексов обусловлена образованием активных интермедиатов с молекулярным кислородом. Гомогенными катализаторами окисления могут быть соединения никеля, палладия, платины в степени окисления равной нулю. Для объяснения реакций этого типа сделано предположение о стадии «диссоциативного внедрения кислорода». Например, каталитический цикл окисления трифенилфосфина в присутствии *трис*-трифенилфосфинового комплекса платины (0) $Pt(PPh_3)_3$, по мнению Дж. Гальперна с сотрудниками, складывается из следующих стадий:

$$Pt(PPh_3)_3 + O_2 \longrightarrow Pt(PPh_3)_2O_2 + PPh_3;$$

$$(Ph_3P)_2Pt\langle{}^{O}_{O}| \xrightarrow{PPh_3} Ph_3P-Pt\langle{}^{O-PPh_3}_{O-PPh_3} \longrightarrow Ph_3P-Pt\langle{}^{OPPh_3}_{OPPh_3} \xrightarrow{2PPh_3}$$

$$\longrightarrow Pt(PPh_3)_3 + 2OPPh_3.$$

В этих реакциях переходный металл в низкой степени окисления координационно связывает внедряемую молекулу, активирует ее и делает способной к последующей реакции. Действительно, при оксигенировании бис(трифенилфосфинового) комплекса родия $(Ph_3P)_2RhQ$, где Q — бидентатные ненасыщенные тиолиганды, был выделен в твердом состоянии устойчивый на воздухе комплекс $(Ph_3P)_2RhQ(O_2)$. При его растворении происходит реакция, приводящая к образованию трифенилфосфиноксида, а при добавлении PPh_3 регенерируется исходное соединение.

Каталитически активными могут быть также комплексы переходных металлов, содержащие центральный атом в положительной степени окисления. Окисление трифенилфосфина в присутствии комплекса рутения $[Ru(PPh_3)_2(NO)SCN]$ представляют следующим образом:

$$(ON)(SCN)Ru(PPh_3)_2\cdot O_2 \xrightarrow{PPh_3} (ON)(SCN)Ru(PPh_3)_3(O_2)$$

$$\downarrow$$

$$2OPPh_3 + ON-\overset{PPh_3}{\underset{PPh_3}{Ru}}-NCS \xleftarrow[\ ]{PPh_3} (ON)(SCN)\overset{OPPh_3}{\underset{PPh_3}{Ru}}-OPPh_3$$

В отличие от окисления свободных фосфинов, каталитическое окисление PR_3 в присутствии комплексов переходных металлов, как правило, приводит к образованию единственного продукта — соответствующего фосфиноксида OPR_3.

В реакциях некаталитического окисления, преимущественно в органических растворителях, координированные фосфины

также окисляются только до фосфиноксидов. Такие данные получены для комплексов Al(III), Co(II), Cu(II), Mn(II) и Fe(III). Считают, что окисление трифенилфосфина в присутствии Fe(III) и триэтилфосфина в присутствии Co(II) осуществляется внутрисферно. Для окисления трифенилфосфина в медном комплексе Я. Гажо с сотрудниками предложен радикальный механизм, отвечающий схеме:

$$Cu^{II}—PPh_3 \longrightarrow Cu^{I} + \dot{P}Ph_3^{+} \xrightarrow{O_2} Cu^{I} + Ph_3P—O—\dot{O} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cu^{II} + OPPh_3 + O\cdot .$$

В применении к процессам стехиометрического окисления Дж. Гальперном была предложена схема

$$(Ph_3P)_2Pt(O_2) \xrightarrow{PPh_3} (Ph_3P)_2Pt(O_2)(PPh_3) \longrightarrow (Ph_3P)_2Pt—O—OPPh_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (Ph_3P)_2PtO + Ph_3PO,$$

в соответствии с которой молекула O_2 окисляет только одну молекулу фосфина.

Д. Д. Шмидт и Я. Т. Иоке изучали кинетику стехиометрического окисления триэтилфосфина волюметрическим методом. Они измеряли объем абсорбированного кислорода растворами $[Co(PEt_3)_2Cl_2]$ в *трет*-бутилбензоле при 36 °С. В процессе исследования не было обнаружено даже следов кислородного аддукта $Co(PEt_3)_2Cl_2(O_2)$. На этом основании было сделано предположение об образовании в ходе реакции промежуточного мостикового комплекса по схеме:

$$2Co(PEt_3)(OPEt_3)Cl_2 + O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cl_2(OPEt_3)(PEt_3)Co—O—O—Co(PEt_3)(OPEt_3)Cl_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Co(OPEt_3)_2Cl_2.$$

Первые сообщения об окислении третичных фосфинов в составе твердых координационных соединений были опубликованы в 60-х годах. К. А. Иенсен с сотрудниками отмечали, что комплекс $[Co(PEt_3)_2Cl_2]$ в твердом состоянии легко окисляется на воздухе до $[Co(OPEt_3)_2Cl_2]$. Однако Шмидту и Иоке эти результаты не удалось воспроизвести. Более того, было установлено, что кристаллический $[Co(PEt_3)_2Cl_2]$ устойчив не только на воздухе, но даже в атмосфере чистого кислорода. Роданидный аналог $[Co(PEt_3)_2(NCS)_2]$ реагирует с кислородом воздуха мгновенно, но, к сожалению, продукты превращения не изучены. Д. В. Микк с сотрудниками отмечали, что трис(триметилфосфиновый) комплекс никеля(II) $Ni(PMe_3)_3Br_2$ медленно подвергается окислению при хранении на воздухе.

Более подробному исследованию термического поведения кристаллических галогенидных соединений Co(II) и Ni(II) с большим набором фосфиновых лигандов посвящены работы

К. Моэдритцера и Р. Е. Миллера. Термическая устойчивость выбранных соединений изучена ими термогравиметрическим методом в проточной атмосфере, содержащей 10% кислорода и 90% гелия (по объему). Установлено, что комплексы типа $[ML_2X_2]$ и $[ML'X_2]$, где L — трифенилфосфин и его алкильные производные; L′ — бидентатные дифосфины, превращаются при нагревании в оксиды M_3O_4 и P_2O_5. В процессе термолиза исходных соединений наблюдалось образование промежуточных продуктов неустановленного состава. Температуры начала превращения Моэдритцер и Миллер связывают с началом выделения свободных фосфинов из внутренней сферы исходных комплексов. Отмечалась также близость температурных интервалов разложения фосфиновых и фосфиноксидных соединений, но фактов, подтверждающих внутрисферное окисление фосфинов до фосфиноксидов, в работах этих авторов получено не было.

Первые экспериментальные доказательства способности фосфинов к термически инициированному окислению в составе твердых координационных соединений переходных металлов были получены лишь в 1976 г. Гажо с сотрудниками установили [4], что бис(трифенилфосфиновый) комплекс железа(III) $Fe(PPh_3)_2Cl_3$ превращается в соответствующее бис(фосфиноксидное) соединение $Fe(OPPh_3)_2Cl_3$ и в растворе и в твердом состоянии при хранении на воздухе. В последнем случае при комнатной температуре окисление трифенилфосфина протекает медленно, а при нагревании до 80 °С — значительно быстрее.

Для изучения термического поведения галогенидных комплексов Co(II) [5] и Ni(II) [6] типа $[M(PPh_3)_2X_2]$ была применена термоаналитическая аппаратура. Авторы этих работ независимо друг от друга и практически одновременно установили, что при нагревании исходных соединений на воздухе происходит окисление трифенилфосфина до трифенилфосфиноксида с образованием бис(фосфиноксидных) продуктов:

$$[M(PPh_3)_2X_2] \xrightarrow{O_2} [M(OPPh_3)_2X_2].$$

Процесс окисления проявляется в виде интенсивного экзотермического пика на кривой ДТА и ступени увеличения массы образца на кривой ТГ. При исследовании комплексов в атмосфере гелия такого характера термоаналитических кривых не наблюдалось.

В работе [5] с привлечением рентгенофазового, магнетохимического и термоаналитического анализа, а также электронных и ИК-спектров показано, что координированные молекулы трифенилфосфина в комплексах $[Co(PPh_3)_2X_2]$ окисляются ступенчато с промежуточным образованием соединения смешанного состава $[Co(PPh_3)(OPPh_3)X_2]$.

Изотермическое нагревание исходных соединений Ni(II) и Co(II) при температурах близких к температурам начала экзотермических пиков на кривых ДТА позволяет визуально наблю-

Таблнца 3

Характеристики комплексов никеля(II) и кобальта(II) типа $[M(PPh_3)_2X_2]$ и продуктов их окисления $[M(OPPh_3)_2X_2]$

$\mu_{эф}$ — магиитиый эффективиый момеит; $t_{н.о}$ — температура начала окисления; $t_{пл}$ — температура плавлеиия.

M	X	$[M(PPh_3)_2X_2]$		$[M(OPPh_3)_2X_2]$		
		$\mu_{эф}$ М. Б.	$t_{н.о}$, °C	$\mu_{эф}$, М. Б.	$\nu(P{=}O)$, $см^{-1}$	$t_{пл}$, °C
Ni(II)	Cl	3,25	197	3,60	1160	190
	Br	3,08	183	3,78	1155	208
	I	3,06	150	3,70	1150	209
Co(II)	Cl	4,44	190	4,70	1150	243
	Br	4,43	170	4,62	1150	228
	I	4,55	130	4,65	1150	236

дать процесс окисления по характерному изменению окраски комплексов.

Важной характеристикой, свидетельствующей о превращении фосфинов в фосфиноксиды, служит полоса колебания связи фосфорильной группы $P{=}O$ в ИК-спектрах соединений. Для свободного трифенилфосфиноксида значение $\nu(PO)$ по данным разных авторов находится в пределах 1190—1195 $см^{-1}$. При координации фосфиноксидов к иону металла посредством атома кислорода в спектрах должен наблюдаться сдвиг полосы $\nu(PO)$ в низкочастотную область за счет ослабления p_π—d_π-взаимодействия заполненной несвязывающей орбитали кислорода со свободными d-орбиталями фосфора.

Магнетохимические измерения, проведенные по относительному методу Фарадея, подтверждают тетраэдрическую конфигурацию исходных соединений и продуктов их термического превращения. Результаты измерений согласуются с литературными значениями магнитных моментов, полученных синтезированных по стандартной методике бис(фосфиноксидных) комплексов типа $[M(OPPh_3)_2X_2]$. Изменения состояния окисления центрального атома в результате этого превращения не происходит. Результаты исследования тетраэдрических галогенидных комплексов Ni(II) и Co(II) типа $[ML_2X_2]$ приведены в табл. 3.

Таким образом, использование совмещенного метода ДТА и ТГ твердых образцов комплексных соединений позволяет обнаружить и охарактеризовать процесс окисления координированных фосфинов.

Магнетохимическое изучение твердофазного окисления трифенилфосфина в составе комплекса $[Ni(PPh_3)_2Br_2]$ показало, что нагревание до 130 °C не приводит к изменению образца. В интервале 130—200 °C магнитная восприимчивость χ существенно изменяется и при температуре выше 200 °C соответствует бис(фосфинокеидному) комплексу $[Ni(OPPh_3)_2Br_2]$. После

охлаждения и при повторном нагревании того же вещества ход зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi=f(t)$ идентичен таковому для комплекса $[Ni(OPPh_3)_2Br_2]$, синтезированного по стандартной методике. Окраска и значение магнитной восприимчивости при 20 °C соединеиия Ni(II) $[Ni(PPh_3)_2Br_2]$, предварительно прогретого на воздухе до 220 °C, также соответствует окисленному продукту строения $[Ni(OPPh_3)_2Br_2]$.

Изотермическое нагревание фосфиновых комплексов Ni(II) и Co(II) типа $[M(PPh_3)_2X_2]$ позволяет легко и количественно получать соответствующие оксидные соединения $[M(OPPh_3)_2X_2]$. Следовательно, термосинтез — удобный и простой метод твердофазного получения бис(трифенилфосфиноксидных) дигалогенидов $[Ni(OPPh_3)_2X_2]$ и $[Co(OPPh_3)_2X_2]$. При этом необходимое, хотя и недостаточное условие реализации процесса внутрисферного окисления фосфинов — относительно высокая термическая устойчивость к разложению исходных соединений и продуктов реакции.

Известно, что циклическая группировка часто увеличивает термическую устойчивость комплексных соединений к разложению и уменьшает их кинетическую лабильность. Это наблюдалось, например, при изучении твердофазных термических превращений комплексов Pt(II) с монодентатным трифенилфосфином и бидентатным 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном. Исследование способности к термически инициированному окислению фосфинов было выполнено Г. Н. Седовой с сотрудниками на примере соединений Ni(II) и Co(II) типа $[ML'X_2]$, где $X=Cl^-$, Br^-, I^-, L′ — бидентатные 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (P—P)* и *цис*-1,2-бис(дифенилфосфино)этилен (P=P)**.

Как указывалось, термогравиметрическим исследованием термического поведения хелатного комплекса $[Co(P{-}P)Cl_2]$, предпринятыми К. Моэдритцером и Р. Е. Миллером, было установлено, что это соединение при нагревании до температуры около 350 °C подвергается разложению с отщеплением лиганда (P—P) и его последующей возгонкой. Окисление фосфина (P—P) до соответствующего диоксида (OP—PO)*** эти авторы не наблюдали, вероятно, из-за относительно низкого содержания кислорода в проточной атмосфере (10%).

Применение совмещенного метода ДТА и ТГ в статической воздушной атмосфере (21% кислорода) показало, что все выбранные соединения ведут себя единообразно. На термограммах всех образцов комплексов типа $[ML'X_2]$ интенсивному экзотермическому пику на кривой ДТА соответствует четко выраженная ступень увеличения массы образцов на кривой ТГ. Изотермическое нагревание исходных соединений при температурах близких к температурам начала экзотермических пиков на кри-

* P—P = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$.

** P=P = $Ph_2PCHCHPPh_2$.

*** OP—PO = $Ph_2P(O)CH_2CH_2P(O)Ph_2$.

Таблица 4

Характеристики комплексов никеля(II) и кобальта(II) типа [M(P—P)X_2] и [M(P=P)X_2] и продуктов их окисления [M(OP—PO)X_2] и [M(OP=PO)X_2]

Обозначения см. в табл. 3

M	Фосфин	X	Исходные комплексы		Продукты окисления	
			$\mu_{эф}$ М. Б.	$t_{и.о}$, °C	$\mu_{эф}$ М. Б.	ν(P=O), см$^{-1}$
Ni (II)	$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$	Cl	1,36	260	2,88	1150, 1180
		Br	1,21	210	3,65	1150, 1185
		I	1,53	193	2,52	1150, 1185
	$Ph_2PCHCHPPh_2$	Cl	1,39	230		1155, 1180
		Br	2,73	160		1165, 1190 (пл.)
		I	2,12	142		1165, 1190 (пл.)
Co (II)	$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$	Cl	3,78	196	4,65	1151, 1160
		Br	3,27	163	4,38	1158, 1167, 1180 (пл.)
		I	4,61	140	4,54	1150, 1170, 1185 (пл.)
	$Ph_2PCHCHPPh_2$	Cl	2,0	204		1170, 1190 (пл.)
		Br	3,53	135		1165, 1175
		I	2,57	125		1165, 1190 (пл.)

вых ДТА приводит к практически количественному образованию бис(фосфиноксидных) комплексов типа [M(OP—PO)X_2] и [M(OP=PO)X_2]*. Характеристические температуры превращений бисфосфиновых соединений [ML′X_2] и ИК-спектроскопические данные продуктов превращения приведены в табл. 4.

На основании термоаналитических данных, результатов элементного анализа и наличия полосы валентного колебания ν(P=O) координированной фосфорильной группы в области 1130—1190 см$^{-1}$ можно сделать вывод об окислении P(III) до P(V) в комплексах типа [ML′X_2] с бидентатными лигандами (P—P) и (P=P).

Сопоставление результатов окисления, полученных при изучении трифенилфосфиновых комплексов Ni(II) и Co(II) типа [M(PPh_3)$_2X_2$] и [ML′X_2], где L′=(P—P), (P=P), показало следующее. Температуры окисления в рядах однотипных соединений снижаются при переходе от хлоридных к бромидным и далее к иодидным комплексам. Трифенилфосфин подвергается окислению при несколько более низких температурах, чем 1,2-бис(дифенилфосфино)этан и 1,2-бис(дифенилфосфино)этилен. Для соединений Ni(II) окисление наблюдается при более высоких температурах, чем для аналогичных соединений Co(II), что может свидетельствовать о большей кинетической лабильности последних.

*OP=PO=$Ph_2P(O)CHCHP(O)Ph_2$.

Окисление фосфинов может осуществляться двумя путями: первый включает отщепление фосфинов от исходных комплексов, окисление в свободном состоянии и последующую координацию образовавшихся фосфиноксидов к металлу, второй — внутрисферное окисление PR_3 без предварительного разрыва связи металл — фосфор, которое можно отнести к реакциям — внедрения в связь

$$M{-}X + :Y \longrightarrow \underset{\displaystyle X}{\overset{}{M{-}Y}} \longrightarrow M{-}Y{-}X.$$

Для выяснения, в каком состоянии (свободном или координированном) происходит окисление фосфинов, в лаборатории автора было исследовано термическое поведение на воздухе свободных трифенилфосфина, 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и 1,2-бис(дифенилфосфино)этилена. Дериватограммы фосфинов и визуальные наблюдения в капилляре при нагревании показали следующее. Трифенилфосфин плавится при 80 °C и при дальнейшем нагревании возгоняется из расплава. Лиганды 1,2-бис(дифенилфосфино)этан и 1,2-бис(дифенилфосфино)этилен плавятся, а затем окисляются в расплаве на грани разложения ($t_{пл}$=158 и 111, $t_{н.о}$=234 и 255 °C соответственно). Сравнение дериватограмм всех изученных комплексов Ni(II) и Co(II) типа [M(PPh_3)$_2X_2$] и типа [ML′X_2], а также свободных фосфинов показало, что на кривых ДТА комплексов отсутствуют эндотермические пики плавления лигандов. Температуры начала экзотермических пиков, сопровождаемых увеличением массы образцов, отличаются в случае комплексов и свободных лигандов (P—P) и (P=P). Кроме того, как было показано выше, температуры начала экзотермических пиков окисления существенно зависят от природы ацидолиганда ($Cl^- > Br^- > I^-$). На основании суммы полученных данных можно заключить, что наблюдаемое окисление PPh_3, (P—P) и (P=P) происходит без разрыва координационной связи. Следовательно, наличие донорно-акцепторной связи металл — фосфор способствует направленному окислению третичных фосфинов.

В целом существуют следующие аргументы в пользу вывода о внутрисферном окислении координированных фосфинов: образование единственного продукта окисления; количественное протекание реакции в изотермических условиях; зависимость температуры окисления от состава исходных соединений; отсутствие фазовых превращений, характерных для свободных фосфинов в исследуемом температурном интервале.

Напомним, что галогенидные бис(трифенилфосфиновые) и бис(трифенилфосфиноксидные) комплексы Ni(II) и Co(II) типа [ML_2X_2] имеют тетраэдрическую конфигурацию. Следовательно, изменения геометрического строения этих соединений в результате окисления не происходит. В отличие от них, магнитные свойства [Ni(P—P)Cl_2] определяются совместно кристаллизую-

щимися из раствора желтого (квадратного, $\mu_{эф}=0$) и оранжевого (искаженного тетраэдрического, $\mu_{эф}=1{,}34$ М. Б.) изомеров. Соединениям [Ni(P—P)X_2], где X=Cl^-, Br^-, I^-, была приписана плоскоквадратная конфигурация, аналогичным соединениям кобальта(II) [Co(P—P)X_2] — тетраэдрическая. Замена лиганда (P—P) на (P=P) не изменяет плоскоквадратной структуры комплексов никеля(II). Галогенидные соединения Ni(II) и Co(II) с диоксидом дифосфина (OP—PO) имеют соответственно псевдооктаэдрическую и тетраэдрическую структуры.

Результаты магнитных измерений хелатных фосфиновых и фосфиноксидных комплексов, полученные Г. Н. Седовой, приведены в табл. 4. Согласно полученным данным, окисление искаженных тетраэдрических комплексов Co(II) приводит к образованию тетраэдрических фосфиноксидных продуктов, в то время как окисление плоскоквадратных фосфиновых комплексов Ni(II) сопровождается значительным изменением структуры соединений. Октаэдрическое окружение центрального атома в фосфиноксидных комплексах Ni(II) [Ni(OP—PO)X_2] достигается за счет образования галогенидных мостиковых связей между ионами металла.

Экзотермический пик на кривой ДТА хелатных фосфиновых комплексов [ML′X_2] начинается несколько раньше, чем увеличение массы на кривой ТГ. Можно считать, что это связано с наличием индукционного периода в данном термическом превращении. Возможно, образующееся в начале процесса некоторое количество оксидного продукта катализирует окисление основной массы исходного соединения. Явление самоускорения под влиянием получающегося твердого продукта в топохимических реакциях хорошо известно, хотя его природа до настоящего времени остается дискуссионной. С этой точки зрения важно, что каталитическое действие продукта в зоне реакции может оказывать существенное воздействие не только на скорость, но и на механизм термического превращения. Другой причиной индукционного периода может быть та, что окислению подвергаются соединения строго определенной конфигурации, например, тетраэдрической. В этом случае индукционный период отвечает пространственной перестройке исходных комплексов плоскоквадратной конфигурации до тетраэдрической.

Косвенное подтверждение этому предположению дают результаты исследования скорости окисления предварительно прогретых образцов соединения [Ni(P—P)Br_2]. Методика эксперимента заключалась в следующем. Один образец исходного комплекса быстро нагревали до 250 °C и далее регистрировали изменение магнитной восприимчивости при этой температуре во времени (изотермический режим). Температуру второго образца медленно повышали до 250 °C, а затем также регистрировали зависимость магнитной восприимчивости от времени. Величина магнитной восприимчивости быстро нагретого образца не изменилась по сравнению с таковой для исходного соединения (см. табл. 4), в то время как у медленно нагретого образца она несколько увеличилась. Это может указывать на некоторое возрастание доли парамагнитного комплекса в исходном соединении, т. е. на структурное изменение, например, в сторону тетраэдра. Скорость окисления медленно нагретого образца в четыре раза больше, чем быстро нагретого. Судя по величине магнитного момента, структура бис(фосфиноксидного) комплекса [Ni(OP—PO)Br_2] близка к тетраэдрической. Тогда наблюдаемое ускорение окисления медленно прогретого образца можно объяснить тем, что переход тетраэдрического фосфинового соединения в тетраэдрическое же фосфиноксидное требует меньших структурных искажений, чем переход в тетраэдр квадратного конформера.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что скорость структурного превращения типа квадрат⟶тетраэдр значительно меньше скорости окисления и в суммарной топохимической реакции это превращение может быть лимитирующей стадией.

Полученные кинетические данные неоднозначны. Процесс окисления, безусловно, осуществляется во времени. Возрастание магнитной восприимчивости при медленном нагревании образца [Ni(P—P)Br_2] может быть также следствием постепенного накопления продукта окисления тетраэдрической структуры. Кроме того, известно, что плоскоквадратные комплексы Ni(II) с триморфолинфосфиноксидом типа [NiL_2X_2], где X=Cl^-, Br^-, при нагревании в твердом состоянии до 110 °C переходят в тетраэдрические конформеры. Необходима постановка более строгого кинетического эксперимента, предусматривающего обнаружение и оценку вклада фосфиноксидного комплекса в наблюдаемое увеличение магнитной восприимчивости исходного соединения. Возможно, имеются и другие причины изменения магнитных свойств фосфиновых комплексов при нагревании.

Сравнительное изучение способности к окислению фосфинов в составе плоскоквадратных и тетраэдрических галогенидных соединений с одинаковым центральным атомом было выполнено Г. Б. Аветикяном и Г. Н. Седовой на примере комплексов Ni(II) типа [NiL_2X_2], где L — дифенилэтилфосфин (PPh_2Et) и фенилдиэтилфосфин ($PPhEt_2$). Одновременно была поставлена задача исследования влияния природы радикала (замены фенильного на этильный) на способность фосфинов к внутрисферному окислению.

Известно, что галогенидные соединения никеля(II) типа [NiL_2X_2], содержащие в качестве лигандов L смешанные арилалкилфосфины PAr_nAlk_{3-n}, обладают стехиометрически нежесткими структурами. В зависимости от числа и характера алкильных радикалов, характера галогенидного аниона, а также условий кристаллизации из раствора возможно выделение в твердую фазу плоскоквадратных или тетраэдрических комплексов. Однако в растворе, как правило, существует динамическое рав-

Таблица 5

Характеристика галогенидных комплексов никеля(II) типа $[NiL_2X_2]$ и продуктов их окисления

$t_{пик}$ — температура окисления, соответствующая максимуму пика на кривой ДТА. Остальные обозначения см. в табл. 3.

№ по пор.	Фосфин	X	Фосфиновые комплексы			Продукты окисления	
			$\mu_{эф}$, М. Б.	$t_{н.о}$, °C	$t_{пик}$, °C	$\mu_{эф}$, М. Б.	$\nu(P=O)$, $см^{-1}$
1	$PPhEt_2$	Cl	0	120	167	4,2	1148, 1185
2		Br	3,20	118	152	4,2	1145, 1185
3		I	3,30	93	110	3,9	1135, 1160
4	PPh_2Et	Cl	0	160	170	3,7	1125, 1155
5		Br	3,20	145	160	—	1125, 1155
6		I	3,40	80	120	3,4	1130, 1160

Примечание. Окисление соединений 1—4 происходит в расплаве.

новесие между диамагнитной плоскоквадратной и парамагнитной тетраэдрической формами одного и того же соединения. В некоторых случаях удается изолировать в твердом состоянии обе формы $[NiL_2X_2]$: тетраэдрическую и плоскоквадратную. Такие примеры известны для $[Ni(PPh_2R)_2Br_2]$, где R — этил, пропил, изопропил, бутил, а также для $[Ni(PPh_2R)_2Cl_2]$, где R — бутил. В целом для третичных фосфинов тенденция к образованию тетраэдрических комплексов возрастает в порядке $Cl^- < Br^- < I^-$ и $PR_3 < PPhR_2 < PPh_2R < PPh_3$.

Считают, что разница в энергии между тетраэдрической и плоскоквадратной структурами невелика ($\Delta H = 4{,}2$—21 кДж/моль, $\Delta S = 1$—10 э. е.). Это обусловливает достаточно легкий переход плоскоквадратной формы в тетраэдрическую, происходящий в растворе, а иногда и в кристаллическом состоянии комплекса. Этот процесс значительно ускоряется при нагревании. Известно, что плоскоквадратный комплекс $[Ni(PPh_2Et)_2Br_2]$ ($\mu_{эф} = 0$) количественно переходит в тетраэдрический конформер ($\mu_{эф} = 3{,}20$ М. Б.) в течение нескольких суток при комнатной температуре и в течение 20 мин при нагревании до 80—90 °C.

На основании результатов магнетохимических и ИК-спектроскопических измерений с учетом характерной окраски и способа получения, а также сопоставления полученных данных с литературными соединениями №№ 2, 3, 5, 6 (табл. 5) приписана тетраэдрическая конфигурация, а соединениям №№ 1 и 4 — плоскоквадратная.

Результаты исследования арилалкилфосфиновых комплексов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Характеристики фосфиновых комплексов никеля(II) и кобальта(II) типа $[ML_2(NCS)_2]$ и $[ML'(NCS)_2]$ и продуктов их окисления $[M(OL)_2(NCS)_2]$ и $[M(OL'O)(NCS)_2]$

Обозначения см. в табл. 3 и 5

№ по пор.	M	Фосфин	Фосфиновые комплексы			Продукты окисления	
			$\mu_{эф}$, М. Б.	$t_{н.о}$, °C	$t_{пик}$, °C	$\mu_{эф}$, М. Б.	$\nu(P=O)$, $см^{-1}$
1	Ni (II)	PPh_3	0	170	193, 200		1158
2		PPh_2Et	0	175	195, 207	4,0	1160
3		$PPhEt_2$	0	—	172*, 198	4,1	1150
4		$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$	2,75	230	270, 300	4,1	1170
5		$Ph_2PCHCHPPh_2$	1,25	155	178	1,5	1155
6	Co (II)	PPh_3	4,30		155	4,65	1165
7		$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$	3,40	170	215	3,75	1125, 1152, 1180 пл.
8		$Ph_2PCHCHPPh_2$	2,70	200	234**	2,80	1126, 1168

* Окисление протекает в расплаве исходного комплекса.
** Окисление сопровождается плавлением продукта.

Значения магнитных моментов комплексов — продуктов термосинтеза находятся в интервале 3,4—4,2 М. Б. Это указывает на тетраэдрическую конфигурацию бис(фосфиноксидных) соединений и сохранение состояния окисления центрального атома. Процесс внутрисферного окисления арилалкилфосфинов в галогенидных комплексах типа $[NiL_2X_2]$ не осложнен протеканием сопутствующих реакций и может быть поэтому применен как твердофазный способ получения бис(фосфиноксидных) комплексов Ni(II).

Следует отметить, что окисление фосфинов в хлоридных комплексах $[Ni(PPhEt_2)_2Cl_2]$ и $[Ni(PPh_2Et)_2Cl_2]$ требует более длительного нагревания в термошкафу и фиксируется на кривых ДТА в виде более растянутых во времени экзотермических пиков по сравнению с их бромидными и иодидными аналогами. Напомним, что эти два соединения имеют плоскоквадратную, а соответствующие фосфиноксидные комплексы никеля(II) $[Ni(OPPhEt_2)_2Cl_2]$ и $[Ni(OPPh_2Et)_2Cl_2]$ — тетраэдрическую структуру. Поэтому экзотермические пики на кривых ДТА бис-фосфиновых соединений являются следствием по крайней мере двух процессов: окисления нейтральных лигандов и перестройки плоскоквадратной конфигурации в тетраэдрическую. Предварительное исследование изменения магнитной восприимчивости исходных дихлоридных комплексов в динамическом режиме нагревания показало ее постепенное и непрерывное нарастание. При этом скорость увеличения магнитной восприимчивости в случае комплекса с дифенилэтилфосфином больше, чем в случае комплекса с фенилдиэтилфосфином. Однако полученные

результаты не позволяют пока с уверенностью решить, подвергаются ли исходные плоскоквадратные комплексы никеля $[Ni(PPhEt_2)_2Cl_2]$ и $[Ni(PPh_2Et)_2Cl_2]$ окислению именно в тетраэдрическом состоянии. Во всяком случае, температуры начала окисления этих соединений и их бромидных (тетраэдрических) аналогов близки.

Из данных табл. 5 следует, что окисление дифенилэтилфосфина при $X=Cl^-$ и Br^- происходит при несколько более высоких температурах, чем фенилдиэтилфосфина; при $X=I^-$ температуры окисления близки между собой. Трифенилфосфин в тетраэдрических комплексах $[Ni(PPh_3)_2X_2]$ (см. табл. 3) окисляется при более высоких температурах, чем дифенилэтилфосфин в квадратном $[Ni(PPh_2Et)_2Cl_2]$ и в тетраэдрических комплексах $[Ni(PPh_2Et)_2X_2]$, где $X=Br^-$, I^-. Следовательно, в случае галогенидных соединений Ni(II) типа $[NiL_2X_2]$ термическая устойчивость к окислению возрастает в ряду: $PPhEt_2 < PPh_2Et < PPh_3$. Таким образом, координация к металлу в целом не изменяет относительную способность третичных фосфинов к окислению. Сопоставление имеющихся данных указывает также на то, что термическая устойчивость к внутрисферному окислению для каждого данного фосфина закономерно изменяется в ряду $X: I^- < Br^- < Cl^-$.

Исследование термически инициированного окисления фосфинов в составе роданидных комплексов никеля(II) типа $[NiL_2(NCS)_2]$ и $[NiL'(NCS)_2]$ выполнено Г. Н. Седовой с сотрудниками. Результаты термоаналитического и ИК-спектроскопического анализа приведены в табл. 6.

Проведенное исследование показало, что при замене галогенидного иона в комплексах $[NiL_2X_2]$ и $[NiL'X_2]$ на изотиоцианатный также наблюдается внутрисферное окисление третичных фосфинов с образованием соответствующих бис(фосфиноксидных) соединений — комплексов типа $[Ni(OL)_2(NCS)_2]$ и $[Ni(OL'O)(NCS)_2]$. Как и в случае соединений кобальта(II), для всех исследованных изотиоцианатных комплексов, кроме $[Ni(P=P)(NCS)_2]$, кривые ДТА имеют сложный характер: они содержат по два в большей или меньшей степени перекрывающихся экзотермических пика примерно одинаковой интенсивности. Опыты показали, что в ИК-спектрах исходных соединений №№ 1—4 (табл. 6), нагретых до температур, соответствующих температурам начала первых экзотермических пиков, появляются полосы при 1160 $см^{-1}$. Они отвечают полосе валентного колебания координированной фосфорильной группы $\nu(P=O)$. Дериватограммы данных соединений содержат только один пик на кривой ДТА, по виду и характеристическим температурам идентичный второму экзотермическому пику на дериватограммах исходных соединений. Дальнейшее нагревание образцов №№ 1—4 приводит к увеличению интенсивности полосы координированной фосфорильной группы $\nu(P=O)$ без изменения ее частоты. Одновременно окраска комплексов постепенно

переходит от оранжево-коричневой к желто-зеленой и далее не изменяется вплоть до разложения комплексов. На основании этих косвенных данных можно предположить, что окисление атомов P(III) происходит ступенчато. Первому экзотермическому пику отвечает окисление одного фосфина с образованием смешанного фосфин-фосфиноксидного соединения:

$$[NiL_2(NCS)_2] \xrightarrow{1/2O_2} [Ni(OL)L(NCS)_2],$$

где $L=PPh_3$, PPh_2Et, $PPhEt_2$;

$$[Ni(P—P)(NCS)_2] \xrightarrow{1/2O_2} [Ni(OP—P)(NCS)_2].$$

Второй экзотермический пик соответствует окислению второго фосфина:

$$[Ni(OL)L(NCS)_2] \xrightarrow{1/2O_2} [Ni(OL)_2(NCS)_2];$$

$$[Ni(OP—P)(NCS)_2] \xrightarrow{1/2O_2} [Ni(OP—PO)(NCS)_2].$$

В отличие от описанных выше соединений, комплекс $[Ni(P=P)(NCS)_2]$ окисляется в твердом состоянии, по-видимому, в одну стадию. На кривой ДТА этому процессу отвечает один очень интенсивный симметричный экзотермический пик; на кривой ТГ — более резкая ступень увеличения массы образца по сравнению с увеличением массы для соединений №№ 1—4. На основании измерения площади пика кривой ДТА теплота реакции окисления комплекса $[Ni(P=P)(NCS_2]$ до $[Ni(OP=PO)(NCS)_2]$ была оценена в 168±25 кДж/моль.

По характеристическим температурам окисления изотиоцианатные соединения Ni(II) наиболее близки к бромидным комплексам.

В табл. 6 включены также данные для роданидных комплексов Co(II). В этих соединениях также наблюдалось внутрисферное окисление фосфинов при нагревании твердых комплексов (№№ 6—8). Несколько неожиданной оказалась более высокая температура окисления бидентатного лиганда (P=P) по сравнению с (P—P). Возможно, большая термическая устойчивость к окислению соединения $[Co(P=P)I_2]$ обусловлена значительным искажением тетраэдрической структуры ($\mu_{эф}=2{,}70$ М. Б.).

За исключением лиганда (P=P), исследованные фосфины PPh_3 и (P—P) в роданидных комплексах Co(II) окисляются при более низких температурах по сравнению с теми же лигандами в соединениях Ni(II).

Все изученные изотиоцианатные комплексы Ni(II) диамагнитны и имеют плоскоквадратную *транс*-конфигурацию, а комплексы Co(II) — тетраэдрическую. Соответствующие бис(фосфиноксидные) соединения обоих металлов являются тетраэдрическими, причем в случае никелевых роданидов возможна и псевдооктаэдрическая структура. Действительно, как следует из

табл. 6, окисление бисфосфиновых роданидных соединений Co(II) не сопровождается существенными структурными изменениями. Это подтверждает и то, что эффективные магнитные моменты исходных соединений и продуктов окисления близки.

Иной характер поведения наблюдается для роданидных комплексов никеля(II). Учитывая литературные данные, при окислении $[NiL_2(NCS)_2]$ следовало ожидать значительного изменения координационного полиэдра от плоскоквадратного (фосфиновые соединения) до тетраэдрического или псевдооктаэдрического (оксидные соединения). Г. Б. Аветикян изучил температурную зависимость удельной магнитной восприимчивости соединений типа $[NiL_2(NCS)_2]$ и $[NiL'(NCS)_2]$. Оказалось, что для комплексов с монодентатными фосфинами PPh_3, PPh_2Et и $PPhEt_2$ она постепенно возрастает при нагревании. Это свидетельствует о протекании структурных искажений в фосфиновых комплексах. Точки перегиба на кривых $\chi=f(T)$ хорошо совпадают с температурами начала окисления, определенными методом ДТА. Соединение $[Ni(PPhEt_2)_2(NCS)_2]$ не показывает изменения удельной магнитной восприимчивости вплоть до достижения расплавленного состояния, облегчающего структурные превращения. Следовательно, для этого комплекса температуры плавления, структурного превращения и окисления очень близки. Это затрудняет установление конфигурации исходного комплекса $[Ni(PPhEt_2)_2(NCS)_2]$ к моменту окисления.

Для соединения $[Ni(PPh_3)_2(NCS)_2]$ и аналогичного ему $[Ni(PPh_2Et)_2(NCS)_2]$, по-видимому, наблюдается превращение плоскоквадратного комплекса в тетраэдрический. Судя по наклону кривых $\chi=f(T)$, скорость такого превращения для разных комплексов различна, самая высокая она для комплекса с PPh_3. Эти результаты хорошо согласуются с данными для галогенидных комплексов Ni(II), в случае которых тенденция к сохранению плоскоквадратной конфигурации возрастает с увеличением числа алкильных радикалов в молекуле фосфина типа PAr_nAlk_{3-n}.

Удельная магнитная восприимчивость исходных комплексов с бидентатными фосфинами не изменяется во всем температурном интервале нагревания, предшествующем окислению. Следовательно, аналогичные соединения $[Ni(P—P)(NCS)_2]$ и $[Ni(P=P)(NCS)_2]$ подвергаются окислению в плоскоквадратном состоянии. Продукты окисления характеризуются значениями $\mu_{эф}$, равными 4,1 и 1,5 М. Б. соответственно. Экзотермические пики на кривых ДТА отвечают суммарному процессу окисления и последующей структурной перестройке квадрат⟶⟶тетраэдр для комплекса $[Ni(P—P)(NCS)_2]$ и только процессу окисления — для $[Ni(P=P)(NCS)_2]$.

Таким образом, термически инициированное окисление координированных фосфинов осуществляется в комплексах Ni(II) типа $[NiL_2X_2]$, имеющих и тетраэдрическую, и плоскоквадратную конфигурацию. По-видимому, конформационный переход

типа плоский квадрат⟶тетраэдр является необязательным условием окисления. По Р. С. Найхольму, нагревание четырехковалентных комплексов Ni(II) благоприятствует структурному переходу от плоскоквадратной ($3d4s4p^2$) конфигурации к тетраэдрической ($4s4p^3$), сопровождающейся появлением двух неспаренных электронов.

Внутрисферное окисление фосфинов обнаружено также в плоскоквадратных соединениях Rh(I) и Pd(II). В трис(трифенилфосфиновых) комплексах $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и $[Rh(PPh_3)_3NO]$ окисление фосфина наблюдается при сравнительно низких температурах (100—150 °C). В соединении $[RhCO(P—N)_2Cl]$ лиганд (P—N) монодентатный и координирован к металлу через атом фосфора. При нагревании до 170 °C на воздухе происходит окисление P(III) до P(V) и перекоординация лиганда:

$$(N—P)—\underset{CO}{\overset{Cl}{Rh}}—(P—N) \longrightarrow (OP—N)—\underset{CO}{\overset{Cl}{Rh}}—(N—PO).$$

В атмосфере гелия установлена термическая диссоциация исходного соединения:

$$(N—P)—\underset{CO}{\overset{Cl}{Rh}}—(P—N) \xrightarrow{(He)} \left(\begin{matrix} N & & P \\ & \overset{Cl}{Rh} & \\ P & & N \end{matrix}\right) + CO.$$

Результаты термоаналитического и ИК-спектроскопического исследования бисфосфиновых комплексов Pd(II) приведены в табл. 7. По сравнению с соответствующими соединениями Ni(II) окисление фосфинов PPh_3 и PPh_2Et в галогенидных комплексах типа $[PdL_2X_2]$ происходит при значительно более

Таблица 7

Температура окисления фосфиновых комплексов палладия(II) и ν(P=O) в продуктах их окисления

Обозначения см. в табл. 3 и 5

Комплекс	X	Конфигурация	$t_{н.о}$, °C	$t_{пик}$, °C	ν(P=O), см$^{-1}$
$[Pd(PPh_2Et)_2X_2]$	Cl	*цис-*	150	180	1130
	I	*транс-*	145	175, 218*	1130
$[Pd(PPh_3)_2X_2]$	Br	*транс-*	240	265	1115
	I	*транс-*	230	250	1120
$[Pd(PPh_3)_2(SnCl_3)X]$	$SnCl_3$	*цис-*	180	205	1130
	Cl	*транс-*	190	220	1130

* Два экзотермических пика на кривой ДТА, вероятно, указывают на ступенчатый характер окисления двух молекул дифенилэтилфосфина.

высоких температурах (ср. с табл. 3 и 5). Однако в случае плоскоквадратных комплексных соединений $[Ni(PPh_2Et)_2Cl_2]$ и $[Pd(PPh_2Et)_2Cl_2]$ эти температуры близки. Отметим также, что для палладиевых комплексов не наблюдается значительного изменения термической устойчивости к окислению в ряду комплексов с ацидолигандами Cl^-, Br^-, I^-.

Замена галогенидного иона на $SnCl_3^-$ снижает температуру окисления трифенилфосфина в комплексе на 40—50 °С по сравнению с бромидным и иодидным аналогами. Термическое разложение $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ и $[Pd(OPPh_3)_2Cl_2]$, синтезированных по стандартной методике, начинается при 230 и 220 °С соответственно, т. е. термическая устойчивость бис(фосфиноксидного) комплекса несколько меньше по сравнению с бисфосфиновым. Следовательно, наблюдаемый процесс внутрисферного окисления PPh_3 активируется лигандом $SnCl_3^-$.

В отличие от ранее рассмотренных соединений Ni(II) и Co(II), термосинтез фосфиноксидных комплексов Pd(II) из соответствующих фосфиновых комплексов типа $[PdL_2X_2]$ нельзя рекомендовать в качестве удобного метода получения из-за малой термостойкости фосфиноксидных соединений $[Pd(OL)_2X_2]$.

Таким образом, термически инициированное внутрисферное окисление третичных фосфинов установлено для ряда комплексных соединений переходных металлов с координационным числом равным четырем. Эти соединения в исходном состоянии имеют тетраэдрическую или плоскоквадратную *цис*- или *транс*-конфигурацию.

Первым комплексом октаэдрического строения, для которого выявлена способность к внутрисферному окислению фосфинов, было соединение рения(V) состава $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$. Исследован также ряд ренильных комплексов с моно(L)- и бидентатными (L′) третичными фосфинами, а также дифенилфосфином и доказано внутрисферное окисление последних (табл. 8).

Сопоставление температур начала окисления показывает, что при одинаковой геометрической конфигурации комплексов (соединения №№ 3 и 5, 6 и 8) хлориды окисляются при более высокой температуре, чем бромиды. При одинаковом составе, но различной конфигурации *транс*-изомер требует нагревания до несколько меньших температур, чем *цис*-I-изомер*. Одинаковые температуры окисления для комплексов 6 и 7 могут указывать на *цис*-I $\rightleftharpoons$ *цис*-II изомеризацию, предшествующую самоокислению. В ряду монодентатных фосфинов PPh_2H, где R=Ph, Et, H, природа радикала R практически не оказывает влияния на термическую устойчивость к окислению (соединения 1, 4 и 2, 3). Замена монодентатного фосфина на бидентатный 1,2-бис-(дифенилфосфино)этан существенно увеличивает температуру окисления (соединения 4 и 6). Ненасыщенный 1,2-бис(дифенилфосфино)этилен окисляется при значительно более низкой температуре, чем 1,2-бис(дифенилфосфино)этан.

* Через *цис*-I обозначена конфигурация комплекса с одним донорным атомом фосфора в *транс*-положении к кислороду группы Re=0, через *цис*-II — комплекса с двумя атомами фосфора в *цис*-положении к кислороду группы Re=0.

Таблица 8

Температура окисления фосфиновых комплексов рения(V) и ν(P=O) в продуктах их окисления

Обозначения см. в табл. 3 и 5

№ по пор.	Комплекс	X	Конфигурация	$t_{н.о.}$, °С	$t_{пик.}$, °С	ν(P=O), см$^{-1}$
1	$ReOX_3(PPh_2H)_2$	Cl	*цис*-I-	150	196	1160
2	$ReOX_3(PPh_2Et)_2$	Cl	*транс*-	148*	180	1162
3	$ReOX_3(PPh_3)_2$	Cl	*транс*-	135	190	1150
4		Cl	*цис*-I-	160	200	1150
5		Br	*транс*-	120	180	1155
6	$ReOX_3(P—P)$	Cl	*цис*-I-	220	275	1150, 1180
7		Cl	*цис*-II-	220	275	1150, 1180
8		Br	*цис*-I-	210	237	1145, 1184
9	$ReOX_3(P=P)$	Cl	*цис*-II-	125	157	1154, 1182

* Окисление происходит в расплаве исходного комплекса ($t_{пл}$ 130 °С).

Совокупность всех экспериментальных данных указывает на то, что внутрисферное термически инициированное окисление фосфинов в составе твердых комплексных соединений — широко распространенное явление. Вероятно, механизм окисления включает образование промежуточных соединений с молекулярным кислородом. Следующей стадией окисления является разрыв связей металл — фосфор, а также связи кислород — кислород и образование связей фосфор — кислород.

С библиографией на данную тему можно ознакомиться по работе [7].

11.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СЕРОЙ И СЕРОУГЛЕРОДОМ

Четких указаний на взаимодействие серы с координированными фосфинами почти нет. Одной из работ в этом направлении было исследование Ф. Бржезины, в котором он изучал реакцию свободной серы с комплексами $[Ni(PPh_3)_2Cl_2]$ и $[Co(PPh_3)_2Cl_2]$ в кипящем бензоле. В качестве продуктов реакции идентифицированы соответствующие хлориды MCl_2 и $SPPh_3$. Соединений с координированным трифенилфосфинсульфидом в этой работе не было обнаружено. Г. К. Андерсон и Р. Я. Кросс установили, что замещению трифенилфосфина на карбонильный лиганд в комплексе *транс*-$[Pt(PPh_3)_2Cl(Ph)]$ способствует элементарная сера. Она окисляет фосфин до соответствующего сульфида, который слабее удерживается во внутренней сфере комплекса и замещается в соответствии с уравнением

$$[Pt(PPh_3)_2Cl(Ph)] + CO \xrightarrow{S} [Pt(PPh_3)(CO)Cl(Ph)] + SPPh_3.$$

Имеется другой, более удобный способ сульфидирования фосфинов. Так, в 1966 г. М. С. Байрд и Г. Вилкинсон изучили взаимодействие $[Rh(PPh_3)_3X]$, где $X=Cl^-$, Br^-, с CS_2 и установили, что одним из продуктов является тиокарбонильный комплекс *транс*-$[Rh(PPh_3)_2X(CS)]$, а другим — свободный фосфинсульфид $SPPh_3$. Эти исследователи считают, что реакция начинается с образования комплекса с сероуглеродом, а следующей стадией является взаимодействие неподеленной электронной пары атома фосфора с координированным к родию атомом серы молекулы сероуглерода:

$$\underset{\text{S}\!\!-\!\!-\!\!\text{C}=\text{S}}{\overset{\text{Rh}}{\triangle}} + PPh_3 \longrightarrow SPPh_3 + Rh(CS).$$

Вслед за Байрдом и Вилкинсоном изучением взаимодействия фосфиновых комплексов с сероуглеродом занимались многие исследователи. Анализ этих результатов показывает, что образование $SPPh_3$ является типичной реакцией, однако фосфинсульфиды во всех случаях получались не в координированном, а в свободном состоянии.

Комплексы переходных металлов с сероуглеродом в качестве лиганда известны с конца 1960-х годов и считаются довольно распространенными. Однако сравнительно недавно полученные рентгеноструктурные данные поставили под сомнение правильность трактовки строения многих фосфин-сероуглеродных комплексов. Оказалось, что некоторые из них содержат в качестве лиганда илид $S_2\overset{-}{C}-\overset{+}{P}R_3$. Он образуется в результате внедрения в связь металл — фосфин молекулы сероуглерода:

$$M{-}PR_3 + CS_2 \longrightarrow M\langle{}^{S}_{S}\rangle C{-}PR_3.$$

Одним из первых ученых, которые пришли к данному заключению, был Г. Р. Кларк. Проведя рентгеноструктурное исследование, он показал, что комплекс, которому ранее приписывали строение $[Ir(CS_2)(CO)(PPh_3)_3]BF_4$, на самом деле построен иначе, а именно: $[Ir(CO)(S_2CPPh_3)(PPh_3)_2]BF_4$.

В настоящее время получено довольно много соединений с фосфониодитиокарбоксилатными лигандами. Например, при растворении свежеприготовленного комплекса палладия(II) $[Pd(C_6F_5)(PEt_3)_3]ClO_4$ в CS_2 и выдерживании раствора в течение 12 ч с последующим удалением растворителя и перекристаллизацией остатка с выходом 60% получается соединение $[Pd(C_6F_5)(PEt_3)_2(S_2C\cdot PEt_3)]ClO_4$.

Комплексы $[Rh(CO)_2(PPh_3)_3]ClO_4$ и $[Rh(CO)(PPh_3)_2NO_3]$ в метаноле реагируют с CS_2 с образованием внутрисферного фосфониодитиокарбоксилатного лиганда. При добавлении к

раствору $NaBPh_4$ в твердую фазу выделяется одно и то же соединение $[RhCO(PPh_3)_2(S_2C\cdot PPh_3)]BPh_4$.

Для координированных фосфониодитиокарбоксилатных лигандов $S_2C\cdot PR_3$ характерны интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах в области 1100—1110 и 980—990 $см^{-1}$. Считают, что эти лиганды образуются в результате перехода свободной электронной пары атома фосфора на вакантную 2π-орбиталь CS_2. Устойчивость соединений фосфинов с сероуглеродом зависит от электрон-донорной способности фосфинов. Менее основные фосфины в свободном состоянии не способны к образованию устойчивых соединений, поэтому молекула $S_2C\cdot PPh_3$, в отличие, например, от $S_2C\cdot PEt_3$, в свободном состоянии не существует. Координация к иону металла стабилизирует фосфониодитиокарбоксилатные лиганды, и в результате комплексы с лигандом $S_2C\cdot PPh_3$ довольно широко распространены.

11.3. АНДЕРСОНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ФОСФОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Андерсоновская перегруппировка широко изучена для аммониевых комплексов различных металлов в растворах, но главным образом в твердой фазе. Сущность ее можно выразить, например, уравнением

$$(PyH)_2[PtCl_6] \longrightarrow [PtPy_2Cl_4] + 2HCl.$$

Некоторые фосфониевые комплексы также подвергаются такому превращению. Так, К. В. Котегов с сотрудниками установили, что триалкилфосфониевые комплексы рения(IV) типа $(LH)_2[ReCl_6]$, где $L=PPh_3$, PPh_2Et и $PPhEt_2$, при нагревании в атмосфере гелия или воздуха дегидрогалогенируются с отщеплением 2 моль хлорида водорода на 1 моль исходного соединения и превращаются в *транс*-$[ReL_2Cl_4]$:

$$(LH)_2[ReCl_6] \longrightarrow 2HCl + [ReL_2Cl_4].$$

Процесс дегидрогалогенирования является эндотермическим. Начальные температуры перегруппировки близки у всех трех соединений (165, 175, 165 °С соответственно). При дальнейшем нагревании на воздухе происходит внутрисферное окисление молекул триалкилфосфинов до триалкилфосфиноксидов с образованием соединений *транс*-$[Re(OL)_2Cl_4]$. В случае этилсодержащих триалкилфосфинов зафиксировано также образование соединений $[Re\{OP(OEt)Ph_2\}_2Cl_4]$, $[Re\{OP(OEt)_2Ph\}_2Cl_4]$ и $[Re\{OP(OEt)EtPh\}_2Cl_4]$.

Аналогично ониевым соединениям Re(IV) с монодентатными фосфинами ведет себя при нагревании в твердой фазе комплекс с бидентатным фосфином $(P{-}PH_2)[ReCl_6]$, где P—P — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан. Температура начала дегидрогалогенирования этого соединения несколько выше (190 °С), чем у соединений с монодентатными фосфинами, а продукт пе-

перегруппировки, естественно, имеет *цис*-строение. Координированный дифосфин на воздухе окисляется во внутренней сфере комплекса до соответствующего дифосфиндиоксида, причем получается полимерный комплекс $[Re(\mu\text{-}OP\text{—}PO)Cl_4]_n$ в качестве основного продукта окисления и $[ReOCl_3(P\text{—}P)]$ как побочный продукт. Схема превращений следующая:

$$(P\text{—}PH_2)[ReCl_6] \xrightarrow[(He)]{t} цис\text{-}[Re(P\text{—}P)Cl_4] + 2HCl;$$

$$цис\text{-}[Re(P\text{—}P)Cl_4] \xrightarrow[O_2]{t} цис\text{-}[Re(OP\text{—}PO)Cl_4];$$

$$n(P\text{—}PH_2)[ReCl_6] \xrightarrow[O_2]{t} [Re(\mu\text{-}OP\text{—}PO)Cl_4]_n + 2nHCl;$$

$$2(P\text{—}PH_2)[ReCl_6] \xrightarrow[O_2]{t} 2[ReOCl_3(P\text{—}P)] + 4HCl + Cl_2.$$

Ониевый комплекс $(PPh_3H)_2[ReBr_6]$ имеет меньшую температуру начала андерсоновской перегруппировки, чем соответствующий хлоридный аналог, и с отщеплением 1 моль бромида водорода превращается в $(PPh_3H)[Re(PPh_3)Br_5]$.

С. М. Баситова с сотр. показали, что трифенилфосфониевые комплексные соединения молибдена(V) $(PPh_3H)_2[MoOГ_5]$, где $Г=Cl^-$, Br^-, при нагревании в твердой фазе отщепляют по 2 моль НГ на 1 моль исходного соединения, далее происходит внедрение трифенилфосфина в координационную сферу и его окисление до трифенилфосфиноксида.

Одновременно протекающие андерсоновская группировка и окисление фосфина установлены П. Г. Антоновым для комплекса Rh(III) с оловохлоридными лигандами при нагревании на воздухе:

$$(PPh_3H)_3[Rh(SnCl_3)_5Cl] \xrightarrow[воздух]{150\,°C} 3HCl + [Rh(SnCl_2OPPh_3)_3(SnCl_3)_2Cl].$$

Особенностью этой реакции является то, что внедряющийся фосфиноксид координируется к иону олова(II), а не к родию(III). Интересно, что в атмосфере аргона, комплекс $(PPh_3H)_3[Rh(SnCl_3)_5Cl]$ оказался весьма термически устойчивым и никаких изменений не претерпевал до температуры порядка 230 °С.

Трифенилфосфиновые комплексы $(PPh_3H)H[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ и $(PPh_3H)H_2[Mn(CN)_5NO]\cdot H_2O$ при нагревании в атмосфере аргона с отщеплением молекул H_2O и HCN, а для второго соединения еще и NO, превращаются соответственно в комплексы $Fe(CN)_3NO(PPh_3)$ и $Mn(CN)_2(PPh_3)$.

Андерсоновская перегруппировка в комплексе рутения $(PPh_3H)_2[Ru(NO)Cl_5]$ происходит путем одновременного отщепления 2 моль хлорида водорода и образования не *цис*-экваториально-аксиального бисфосфинового комплекса, как это

имело место у соединений $(AH)_2[Ru(NO)Cl_5]$ с азотсодержащими основаниями А, а *транс*-экваториального:

$$(PPh_3H)_2\left[Ru(NO)Cl_4Cl\right] \longrightarrow \left[Ru(NO)(PPh_3)_2Cl_2Cl\right] + 2HCl.$$

Предполагается, что процесс может протекать с образованием промежуточного комплекса с лабильной координатой NO—Ru—PPh_3 и последующей его изомеризацией и дальнейшим замещением на координате Cl—Ru—PPh_3.

В последнее время в лаборатории автора осуществлены твердофазные термические превращения, которые можно рассматривать как разновидности или особые формы андерсоновской перегруппировки.

В общей форме андерсоновское замещение можно описать следующей схемой:

$$[RЭR']_n[MX_{m+n}] \longrightarrow n[R'X] + [M(RЭ)_nX_m].$$

Суть превращения состоит в том, что некая частица $(R')^+$ из комплексного катиона объединяется с частицей X^- из комплексного аниона и удаляется в виде R'X; вакантное координационное место заполняется незаряженной частицей RЭ (здесь Э — донорный атом, R — вся остальная часть молекулы). До сих пор мы рассматривали превращения, где роль частицы $(R')^+$ играл протон.

К. В. Котегов и З. А. Ловчикова обнаружили новый вид термической перегруппировки тетраалкилфосфониевых хлоридных комплексов рения(IV)

$$(PPh_3R')_2[ReCl_6] \text{ и } [R'PPh_2CH_2CH_2PPh_2R'][ReCl_6],$$

где $R'=CH_3C(O)CH_2C(CH_3)_2$.

Эти соединения были получены путем реакции квартенизации протонированных фосфинов в составе комплексов рения $(PPh_3H)_2[ReCl_6]$ и $(P\text{—}PH_2)[ReCl_6]$ с окисью мезитила, являющейся продуктом конденсации ацетона:

$$2CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH{=}C(CH_3)_2 + H_2O$$

Первая стадия термического превращения соединения $(PPh_3R')_2[ReCl_6]$ — эндотермический процесс отщепления 2 моль галогеналкила R'Cl и внедрение трифенилфосфина во внутреннюю сферу Re(IV):

$$(PPh_3R')_2[ReCl_6] \xrightarrow{170\,°C} [Re(PPh_3)_2Cl_4] + 2R'Cl.$$

Образовавшийся бис(трифенилфосфиновый) комплекс устойчив к нагреванию до температуры около 200 °С. Далее происходит внутрисферное окисление трифенилфосфина с образованием

трифенилфосфиноксидного соединения $[Re(OPPh_3)_2Cl_4]$, которое термически неустойчиво и медленно разлагается.

Для комплекса $[R'PPh_2CH_2CH_2PPh_2R'][ReCl_6]$ стадия отщепления $R'Cl$ с миграцией фосфина во внутреннюю сферу и стадия окисления фосфина не разделены, так как температура начала перегруппировки (215 °С) выше, чем начала окисления (170 °С) комплекса $[Re(P—P)Cl_4]$:

$$(R'P—PR')[ReCl_6] \xrightarrow[O_2]{215\ ^\circ C} [Re(OP—PO)Cl_4] + 2R'Cl.$$

На термограмме этот суммарный процесс фиксируется интенсивным экзотермическим пиком на кривой ДТА при 250 °С, который переходит в эндотермический пик, соответствующий плавлению соединения $[Re(OP—PO)Cl_4]$ при 257 °С.

Для комплексных соединений других металлов, содержащих катионы четвертичных фосфониевых оснований, твердофазное андерсоновское замещение внутрисферных ацидолигандов на триалкилфосфины не обнаружено. Так, Ш. Папп показал, что ониевые цианидные комплексы железа (II) и (III) состава $(R_4P)_4[Fe(CN)_6]$, $(R_4P)_3[Fe(CN)_6]$, $(R_4P)_2[Fe(CN)_5NO]$ с различными фосфониевыми катионами: $(PPh_3CH_2Ph)^+$, $(PPh_4)^+$, $(Bu_3PCH_2Ph)^+$, $(Bu_4P)^+$ — устойчивы к нагреванию в атмосфере азота до 260—280 °С. При более высоких температурах происходят первичные реакции термолиза:

$$(R_4P)_4[Fe(CN)_6] — \begin{cases} \to nR_3P{=}CHR + nHCN \\ \to (4-n)\,RCN + (4-n)\,PR_3 \end{cases} + {}^1/_3Fe_2[Fe(CN)_6];$$

$$(R_4P)_3[Fe(CN)_6] — \begin{cases} \to nR_3P{=}CHR + nHCN \\ \to (3-n)\,RCN + (3-n)\,PR_3 \end{cases} + {}^1/_2(CN)_2 + {}^1/_3Fe_2[Fe(CN)_6];$$

$$(R_4P)_2[Fe(CN)_5NO] — \begin{cases} \to nR_3P{=}CHR + nHCN \\ \to (2-n)\,RCN + (2-n)PR_3 \end{cases} + NO + {}^1/_2(CN)_2 + {}^1/_3Fe_2[Fe(CN)_6].$$

По-видимому, препятствием для осуществления андерсоновской перегруппировки является высокая устойчивость гексацианидных комплексных ионов Fe(II) и Fe(III) и малая склонность фосфинов к координации с этими центральными ионами, что делает невозможным образование связи Fe—P при таких высоких температурах.

По данным Паппа аналогично протекают термические превращения цианидных комплексов Co(III) и Ni(II) состава $(R_4P)_3[Co(CN)_6]$, $(R_4P)_2[Ni(CN)_4]$ и $(R_4P)H_2[Co(CN)_6]$ с теми же фосфониевыми катионами, что и в предыдущей работе.

Пентацианонитрозильные комплексные соединения марганца типа $(R_4P)_2[Mn(CN)_5NO]\cdot mH_2O$, где R_4P — см. выше, $m = 0—1{,}5$ и $(R_3P—PR_3)[Mn(CN)_5NO]\cdot H_2O$, где $(R_3P—PR_3) = (Ph_3PCH_2CH_2CH_2PPh_3)^{2+}$ и $(Ph_3PCH_2C_6H_4CH_2PPh_3)^{2+}$, в интервале температур 80—140 °С дегидратируются, а затем наступает термическое разложение, подобное описанному:

$$(R_3PCH_2R')_2[Mn(CN)_5NO] — \begin{cases} \to nR'CH_2CN\ (nR'CH_2NC) + nPR' \\ \to (2-n)\ HCN + (2-n)R_3P{=}CHR' \end{cases} + NO + {}^1/_2(CN)_2 + Mn(CN)_2.$$

Термические превращения цианидных комплексов состава $(R_4P)H_3[Fe(CN)_6]$ и $(R_4P)H_2[Fe(CN)_6]$ начинаются с отщепления 3 и 2 моль цианида водорода на 1 моль исходных соединений, соответственно. Хотя начальные температуры этих превращений ниже, чем у рассмотренных ранее комплексов Fe(II) и Fe(III), миграция фосфина из фосфониевых катионов в координационную сферу Fe(II) и Fe(III) и здесь также не происходит.

Таким образом, твердофазная реакция миграции фосфина из четвертичного фосфониевого катиона во внутреннюю сферу Re(IV) является пока уникальным примером такого вида андерсоновского замещения, в котором от ониевого катиона на внутрисферный лиганд переносится не протон, а алкил.

11.4. РЕАКЦИИ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОСФИНОВ

Как уже указывалось в разделе 11.1, вторичные фосфины с отщеплением протона способны превращаться в фосфидные лиганды. Для терминальных фосфидных лигандов возможно образование двух типов комплексов $L_nM—PR'R''$. В комплексах первого типа (I) плоскостное расположение связей вокруг атома фосфора, относительно малая длина связи M—P и сравнительно большой угол между связями M—P—R

$$L_n\overline{M}{=}P{<}^{R'}_{R''} \qquad\qquad L_nM{-}\ddot{P}{<}^{R'}_{R''}$$

I II

В комплексах второго типа (II) атом фосфора находится в вершине пирамиды, длина связи M—P значительно больше, а угол M—P—R меньше, чем в первом случае (<114°). В связи с этим для терминального фосфидного лиганда предполагается проявление двух типов реакционной способности. Комплексы типа (II) должны реагировать с электрофильными реагентами, а типа (I) — проявлять способность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Следует отметить, что последний процесс должен сопровождаться восстановлением иона металла.

В работе австралийских химиков [8] был синтезирован комплекс осмия(II) $[Os(PHPh)Cl(CO)_2(PPh_3)_2]$ с терминальной фенилфосфидной группой. Показано, что кроме протониро-

вания координированная фосфидная группа способна метилироваться посредством метилиодида:

$$[Os(PHPh)Cl(CO)_2(PPh_3)_2] \xrightarrow{MeI} [Os(PHPhMe)Cl(CO)_2(PPh_3)_2]I.$$

Наряду с этим установлено, что взаимодействие данного комплекса с метоксидными ионами приводит к восстановлению Os(II) до Os(0) и образованию внутрисферного лиганда PHPh(OMe):

OC, OC, PPh₃, PPh₃, Cl — Os^{II}—PHPh $\xrightarrow{-Cl^-}$ $[(OC)_2(PPh_3)_2Os^{II}{=}\overset{+}{P}HPh]^+$ $\xrightarrow{OMe^-}$ $(OC)_2(PPh_3)_2Os{-}P(H)(OMe)Ph$

Широко распространенный лиганд бис(дифенилфосфино)метан $Ph_2PCH_2PPh_2$ является CH-кислотой и сравнительно легко депротонируется с образованием аниона $(Ph_2PCHPPh_2)^-$. В свободном состоянии этот анион взаимодействует с электрофильными агентами, которые атакуют как атом углерода, так и атомы фосфора. Например, реагент Ph_2PCl атакует главным образом атом углерода, а алифатический аналог R_2PCl и $PhCH_2Cl$ — преимущественно атомы фосфора. Поэтому получение в чистом виде C-производных исходя из свободного $Ph_2PCH_2PPh_2$ затруднительно.

Б. Л. Шоу и С. Аль-Джибори получили серию комплексов типа $[M(CO)_4(Dppm)]$, M=Cr, Mo, W, подвергли депротонированию фосфиновый лиганд и проалкилировали его посредством MeI, EtI, $CH_2{=}CHCH_2Cl$ или $PhCH_2Cl$. Продукты реакции $[M(CO)_4(Ph_2PCHRPPh_2)]$ получали с выходом 70—80%. Депротонирование проводили посредством *н*-BuLi в присутствии $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$(Tmen). Более того, обработка хромового комплекса $[Cr(CO)_4(Dppm)]$ четырьмя эквивалентами смеси MeLi—Tmen в присутствии четырех эквивалентов MeI позволила препаративно получить дважды метилированный комплекс $[Cr(CO)_4(Ph_2PCMe_2PPh_2)]$ с выходом 89%. Необходимо подчеркнуть, что координированный Dppm алкилируется только по атому углерода.

Аналогичным путем эти же химики получили бензоильные производные фосфиновых комплексов хрома и вольфрама $[M(CO)_4\{Ph_2PCH(COPh)PPh_2\}]$. Последующее действие гидразингидрата на этот комплекс привело к внутрисферному образованию основания Шиффа с последующим превращением 4-членного хелатного цикла в 7-членный:

NH_2, N, Ph, CH, PPh_2, PPh_2, $W(CO)_4$ ⟶ $\overset{+}{N}H_2$, N, PhC, HC, PPh_2, PPh_2, $W(CO)_4$ ⟶ NH, N, PhC, H_2C, PPh_2, PPh_2, $W(CO)_4$

Реакции комплексов переходных металлов, в которых лиганд, присоединенный к металлу посредством донорного атома (O, N, P, S, As и др.), подвергается внутримолекулярному металлированию с образованием σ-связи M—C (или M—O и т. п.) называются реакциями циклометаллирования:

M, Y, X, HC $\xrightarrow{-HX}$ M, Y, C

где Y=O, N, P, S, As; X — галоген, алкильная группа.

Широко распространенный частный случай реакции циклометаллирования — реакция ортометаллирования, заключающаяся в замещении водорода в орто-положении ароматического кольца координированного лиганда на атом металла:

M, X, PPh_2 $\xrightarrow{-HX}$ M, PPh_2

В последнее время выполнено огромное число работ по исследованию реакций циклометаллирования в растворителях, особенно после появления в 1970 г. обзора Пашела [9], привлекшего внимание к этим реакциям. Непроходящий интерес к реакциям внутримолекулярного металлирования вызван тем, что изучение их позволило поставить общую проблему гомогенно-каталитической активации C—H-связей комплексами переходных металлов. Считают, что решение ее позволит найти пути для активации C—H-связей в реакциях с различными реагентами в мягких условиях. Исследование реакций циклометаллирования поможет понять реакции кластеров с органическими соединениями и провести параллель с реакциями на металлических поверхностях, используемых в качестве катализаторов. Важно также использование циклометаллированных комплексов как стехиометрических реагентов в синтезе необычных органических соединений, особенно гетероциклических.

Реакции циклометаллирования весьма характерны для арил- и алкилфосфинов. Так, весьма интересное превращение осуществили Г. Кар и В. Маржи в 1976 г. Им удалось провести твердофазную реакцию, схематично изображенную ниже:

O, CH_2, CH_2, Ph_2P—Pt—PPh_2, Cl, Cl $\xrightarrow[-2HCl]{250-300\ °C}$ O, Pt, CH_2, CH_2, Ph_2P, PPh_2

Происходит ортометаллирование ароматических колец с образованием двух пятичленных циклов. Этот процесс исследован в атмосфере азота дериватографическим и масс-спектрометрическим методами.

Т. Б. Раухфус осуществил быстрое и количественное циклометаллирование комплекса Pt(II) с *о*-дифенилфосфинобензальдегидом путем элиминирования HCl при нагревании в вакууме:

CHO, PPh_2, Pt, Cl, Cl, PPh_2, CHO —(250 °C, −HCl)→ O=C, PPh_2, Pt, PPh_2, Cl, CHO

Этот процесс, вероятно, протекает путем окислительного присоединения С—Н-связи к платине с последующим восстановительным элиминированием HCl или путем прямой электрофильной атаки Pt(II) на формильную группу с замещением протона.

Следует отметить, что для комплексов с алкилфосфинами металлирование чаще осуществляется элиминированием алкана. Такие реакции осуществлены как в растворе, так и в твердой фазе. Например, показано, что метильные комплексы Pt(II) при нагревании в твердой фазе образуют циклометаллированные соединения путем элиминирования метана (E=P, As):

Me—E(Me) → Pt(Me)(Me) ← E(Me)—Me →(t)

→ Me—E(Me) → Pt—E(Me)—Me + CH_4

Размер цикла определяет в значительной мере устойчивость получающегося циклометаллированного продукта и в связи с этим — и саму возможность металлирования и его направление (при нескольких возможных направлениях).

Поскольку замыкание цикла требует освобождения координационного места у атома металла, то, например, координационно-ненасыщенные соединения $[IrClX(CH_3)(PPh_3)_2]$, где $X=Cl^-$, Br^-, NCO^-, легко и количественно ортометаллируются при нагревании в вакууме в интервале температур 170—180 °C с отщеплением CH_4 и образованием димерных соединений типа $[Ir\{C_6H_4PPh_2\}ClXPPh_3]_2$. Для хлоридного комплекса изменение энтальпии, измеренное методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составляет — 10,8±0,4 кДж/моль.

Б. А. Шоу с сотрудниками установил, что при нагревании до 250—270 °C без растворителя 2-алкоксифосфиновых комплексов *транс*-$[PtL_2Cl_2]$, где $L=PPh_2(C_6H_4)$-2-OMe); $PPh_2(C_6H_4$-2-OEt); P-*трет*-$Bu(C_6H_4$-2-OMe$)_2$; P-*трет*-$Bu_2(C_6H_4)$-2-OMe; происходит реакция внутримолекулярного металлирования по кислороду алкоксильной группы (*O*-металлирование). От фосфинового лиганда отщепляется метильная или этильная группа, а от металла — хлор. В результате выделяются CH_3Cl или C_2H_5Cl и образуются бисхелатные комплексы с пятичленными циклами, например:

O, PPh_2, Pt, PPh_2, O

Протеканию реакции металлирования способствуют стерические эффекты. Так, P-*трет*-$Bu_2(C_6H_4$-2-OMe) металлируется быстрее, чем $PPh_2(C_6H_4$-2-OMe), а $PMe_2(C_6H_4$-2-OMe) не металлируется совсем.

Циклометаллирование более объемных лигандов P-*трет*-Bu_2R и PPh_2R, где R=2,3- или 2,6-диметоксифенил, в составе комплексов $[PtL_2Cl_2]$ происходит еще быстрее с образованием

цис-$[Pt\{OC_6H_3(OMe)PPh_2\}_2]$

транс-$[Pt\{OC_6H_3(OMe)$P-*трет*-$Bu_2\}]$,

содержащих также по два пятичленных цикла.

Глава 12

НИТРОКОМПЛЕКСЫ

В любой отрасли химической науки имеются исследования, которые сыграли исключительно важную роль в ее становлении и развитии. В координационной химии такую роль сыграло изучение нитрокомплексов. Они привлекали и привлекают по сей день внимание многих исследователей. Это связано с уни-

кальными свойствами нитритного аниона как лиганда и его способности к различным превращениям во внутренней сфере комплексов.

12.1. ТИПЫ КООРДИНАЦИИ НИТРИТНОГО ЛИГАНДА

Экспериментально установлено большое разнообразие способов координации иона NO_2^-. Обсуждается девять следующих способов:

Способы 2 и 3, а также 5 и 6 связаны лишь с поворотом лиганда относительно одной из связей. Столь большое разнообразие способов координации приводит и к большому разнообразию координационных соединений, содержащих в качестве лиганда ионы NO_2^-. Нередки случаи, когда в одном и том же соединении эти ионы координированы несколькими способами. Характерным примером является комплекс

синтезированный и охарактеризованный Л. К. Шубочкиным с сотрудниками.

В результате квантово-химического расчета электронной структуры иона NO_2^- полуэмпирическим методом ППДП были получены следующие значения эффективных зарядов на атомах:

Расчет показал, что в ионе NO_2^- орбитали атома азота перпендикулярные к плоскости иона имеют дефицит электронной

плотности. За их счет нитритный лиганд может проявлять π-акцепторные свойства. Естественно, что σ-донорные свойства этого лиганда обеспечиваются неподеленной электронной парой атома азота.

Расчет также показал, что атомы кислорода в ионе NO_2^- имеют неподеленные электронные пары с низкой энергией гибридных орбиталей преимущественно s-характера. Таким образом, атомы кислорода в ионе NO_2^- могут быть лишь слабыми σ-донорами, но должны проявлять хорошие π-донорные свойства за счет гибридных орбиталей перпендикулярных линиям связи N—O.

12.2. СВЯЗЕВАЯ ИЗОМЕРИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Для комплексов Co(III) с лигандом NO_2^- С. М. Иергенсен впервые обнаружил нитро-нитритную изомерию (связевая изомерия). Стабильные комплексы $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$, как и $[Co(NH_3)_6]X_3$, имеют желтый цвет, а нестабильные соединения $[Co(NH_3)_5ONO]X_2$, как и аквокомплексы $[Co(NH_3)_5H_2O]X_3$,— розовый. На этом основании Иергенсен в свое время сделал правильное заключение, что в первом случае ион NO_2^- координирован к кобальту посредством атома азота, а во втором — атома кислорода. Рентгеноструктурный анализ таких соединений полностью подтвердил его предположение.

Джексон с сотрудниками методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{17}O установили [1], что химические сдвиги ^{17}O сильно отличаются при различных способах координации NO_2^--лиганда. Для комплексов с меткой $[Co(NH_3)_5(^{17}ONO)]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5(ON^{17}O)]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_5(N^{17}OO)]^{2+}$ значения σ соответственно равны (млн$^{-1}$): 430, 790 и 690. Это позволило изучить скорость изомеризации O⟶O и O⟶N в данных комплексах.

$$Co{-}^{17}ONO \underset{}{\overset{k_e}{\rightleftarrows}} Co{-}ON^{17}O, \quad Co{-}^{17}ONO \xrightarrow{k_i} Co{-}N^{17}OO \xleftarrow{k_i} Co{-}ON^{17}O$$

Показано, что $k_e = 1{,}2\,k_i$, т. е. изомеризация O⟶O и O⟶N происходит со сравнимыми скоростями. Интересно отметить, что в равновесном состоянии примерно 99% комплекса находится в виде нитроизомера.

Долгое время представления о связевой изомеризации основывались лишь на данных о нитро-нитритных комплексах. Лишь в последние 10—15 лет появились примеры связевой изомерии на тиоцианатных и цианидных соединениях.

12.3. РОЛЬ НИТРОКОМПЛЕКСОВ В ОТКРЫТИИ ЯВЛЕНИЯ ТРАНСВЛИЯНИЯ

Нитрокомплексы платины(II) были для И. И. Черняева объектами, исследуя которые, он пришел к закономерности трансвлияния [2]. Ярко выраженное трансвлияние лиганда

NO_2^- было замечено им уже в первом исследовании нитрокомплексов. Черняев по этому поводу писал следующее: «Продолжая после смерти Л. А. Чугаева начатую совместно с ним работу о гидроксиламиновых соединениях платины, я решил получить *цис*-дигидроксиламиновые соединения диаминового ряда. Для этого я выбрал комбинацию гидроксиламина с нитрогруппой. Я ожидал, что удастся заметить какое-нибудь взаимодействие нитрогруппы и легкоокисляемого гидроксиламина. Могло получиться, что *транс*- и *цис*-соединения будут обладать разной степенью устойчивости, так как различное относительное положение нитрогруппы и гидроксиламина должно было как-то сказаться на реакции внутримолекулярного окисления. Однако оба изомера соединения $[PtHx_2(NO_2)_2]$ не дали никакой разницы в этом отношении. Было замечено совсем другое. Гидроксиламины *транс*-изомера оказались не способными замещаться другими, т. е. достаточно устойчивыми в щелочной среде аминами, а гидроксиламины *цис*-соединения очень легко замещались на аммиак, пиридин и этилендиамин, причем можно было провести эти реакции, не затронув обе *цис*-нитрогруппы. В *транс*-изомере легко замещалась нитрогруппа, причем только одна, в то время как вторая оставалась нетронутой, при достаточно сильном воздействии различных аминов... Это дало полную уверенность в том, что причина явления трансвлияния находится во внутренней сфере атома платины...» [3].

Важным фактом в становлении представлений о трансвлиянии лигандов была работа Чугаева и Кильтыновича [4]. Еще в 1921 г. они установили, что в комплексе $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ молекула аммиака, расположенная напротив нитрогруппы, легко отщепляется при нагревании комплекса:

$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & NO_2 \end{matrix}\right]NO_2 \xrightarrow{t} \left[\begin{matrix} NO_2 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & NO_2 \end{matrix}\right] + NH_3.$$

Удивительно, что нитрогруппа, являясь эталоном высокого трансвлияния в соединениях Pt(II), проявляет наименьшее лабилизирующее действие в комплексах Pt(IV). Таким образом, в рядах лигандов по трансвлиянию нитрогруппа занимает резко отличные положения для комплексов Pt(II) и Pt(IV). Это послужило поводом для теоретических исследований, которые в конечном счете привели к развитию современных представлений о трансвлиянии.

С уверенностью можно сказать, что закономерность трансвлияния, установленная Черняевым, выдержала испытание временем. Это одно из наиболее важных обобщений в координационной химии, история которого неразрывно связана с исследованием нитрокомплексов.

12.4. ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА РАЗЛИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В истории координационной химии исключительно большое значение имело правило устойчивости последней нитрогруппы, сформулированное И. И. Черняевым. Оно широко использовалось им и его учениками для синтеза огромного числа комплексов платины(IV). Черняев писал: «...нужно было ожидать, что при окислении платины из двухвалентного состояния в четырехвалентное последняя нитрогруппа не должна окисляться, кроме того, она должна быть еще более стойка, чем в двухвалентной платине» — и далее — «Этой стойкостью последней нитрогруппы я воспользовался для перехода от нитросолей типа Клеве, описанных мною ранее, к нитротриаминам четырехвалентной платины».

Для этого перехода, в зависимости от вида исходного вещества, можно воспользоваться двумя способами, одинаково хорошо ведущими к цели. Первый способ состоит в действии соляной кислоты на нитриты оснований Клеве и может быть изображен в общем виде уравнением

$$2[PtA_3NO_2]NO_2 + 8HCl \longrightarrow 2[PtA_3(NO_2)Cl_2]Cl + N_2 + Cl_2 + 4H_2O,$$

второй — в действии газообразного хлора на раствор хлоридов Клеве по уравнению [5]:

$$[PtA_3NO_2]Cl + Cl_2 \longrightarrow [PtA_3(NO_2)Cl_2]Cl.$$

Правило устойчивости последней нитрогруппы способствовало получению большого числа изомерных комплексов Pt(IV) с различными лигандами, предсказанных координационной теорией. Благодаря ему было также синтезировано много амидных комплексов Pt(IV), что сыграло важную роль в развитии теории кислотно-основных свойств координационных соединений и оптически активных координационных соединений.

На нитрокомплексах платины Черняевым была выявлена взаимосвязь процессов депротонирования внутрисферных аминов в асимметричных комплексах с инверсией знака оптической активности и знака эффекта Коттона.

Детальное исследование взаимодействия нитрокомплексов платины(II) с соляной кислотой привело Черняева, Муравейскую и Кораблину к неожиданному результату [6]. Оказалось, что наряду с окислением Pt(II) до Pt(IV) происходит превращение внутрисферной молекулы аммиака в монохлорамин, например, из соединения $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ получается комплекс $[PtNH_3(NH_2Cl)(NO_2)Cl_3]$.

Ранее для хлорирования координированного аммиака использовали газообразный хлор, но реакция протекала с образованием дихлораминов, например:

$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl + 2Cl_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(NCl_2)Cl_3] + 3HCl.$$

Остановить ее на стадии образования монохлораминов никак не удавалось. Нитрокомплексы открыли возможность получения монохлораминных соединений Pt(IV).

Черняеву, Адриановой и Лейтес [7] удалось пронитрозировать первичный амин в комплексах Pt(IV):

$$[PtEn(NH_2C_3H_7)(NO_2)_2Cl]Cl + KNO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [PtEn(ONNC_3H_7)(NO_2)_2Cl] + KCl + H_2O.$$

Эта интересная реакция привлекла внимание химиков потому, что свободные первичные амины обычно дают неустойчивые нитросоединения, которые превращаются в спирты. Таким образом, при координации первичные амины приобретают свойства вторичных. Это явление впервые было обнаружено и широко изучено на нитрокомплексах.

12.5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВНУТРИСФЕРНОЙ НИТРОГРУППЫ

Многие характерные реакции и свойства нитрокомплексов отражают специфические особенности координированной нитрогруппы. При координации нитрогруппа часто настолько прочно связана с ионом металла, что перестает проявлять характерные для нее свойства. Однако известны примеры, в которых координированный нитритный ион подвергается превращениям, свойственным для него в свободном состоянии. Так И. И. Черняев показал, что внутрисферная нитрогруппа в комплексах платины(II) под действием водорода в момент выделения превращается в аммиак, например:

$$[PtEn(NO_2)_2] + 12«H» + 2HCl \longrightarrow [PtEn(NH_3)_2]Cl_2 + 4H_2O.$$

На этом основании в свое время им был сделан вывод о связи нитрогруппы с платиной посредством атома азота.

Недавно было показано, что в комплексе рутения(II) $[(Tpy)(Bipy)RuNH_3]^{2+}$ координированная молекула аммиака способна окисляться до нитрогруппы также без разрыва связи металл—азот. Реакция выражается уравнением:

$$[(Tpy)(Bipy)Ru^{II}NH_3]^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{-6e} [(Tpy)(Bipy)Ru^{II}NO_2]^{+} + 7H^{+}.$$

Она была осуществлена на электроде в установке циклической вольтамперометрии при потенциале 0,8 В по отношению к каломельному электроду.

И. И. Черняев совместно с Л. Ю. Геннинг установил, что нитрогруппа в комплексах как Pt(II), так и Pt(IV) восстанавливается ионами аммония до элементарного азота, например:

$$K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3] + 3NH_4Cl \longrightarrow N_2 + K_2[PtCl_6] + 6H_2O.$$

Для некоторых комплексов реакция протекала сравнительно легко, и авторы предложили использовать ее для количественного определения нитритного азота в ряде комплексов платины, родия, иридия. Однако впоследствии оказалось, что таких комплексов не очень много. В. М. Волков и А. И. Коростылева применили этот метод для удаления нитрогрупп из внутренней сферы палладиевого комплекса $K_2[Pd(NO_2)_4]$. Число комплексных соединений, которые количественно взаимодействуют с хлоридом аммония, невелико, поэтому аналитического применения реакция не нашла.

Весьма интересные результаты были получены при действии на нитрокомплексы платины(II) и родия(III) не хлорида, а сульфата или перхлората аммония [8]. Авторы работы [8] пришли к заключению, что при взаимодействии $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4ClO_4 с $K_2[Pt(NO_2)_4]$ получаются комплексы с мостиковой молекулой N_2 между двумя атомами платины. В случае $(NH_4)_2SO_4$ было выделено димерное комплексное соединение $K_2[Pt_2(NH_3)_2(N_2)(NO_2)_4(OH)_4]$. Установлено, что при использовании сульфата аммония, меченного по азоту (^{15}N), получается молекулярный азот массой 29. Значит, в мостиковой молекуле один из атомов азота происходит от аммониевого иона, а другой — от нитрогруппы. При действии NH_4ClO_4 на подкисленный хлорной кислотой раствор $K_2[Pt(NO_2)_4]$ выделяется соединение $K_2[Pt(NH_3)_2N_2(NO_2)_6(ClO_4)_2]$, а на подкисленный серной кислотой раствор этого же комплекса — соединение $K_2[Pt_2(NH_3)_2N_2(NO_2)_6(ClO_4)_2]\cdot 0,5K_2SO_4$. При взаимодействии $K[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$ с сульфатом аммония также получено [9] соединение с молекулярным азотом $K_2[Rh_2(NH_3)_2N_2(NO_2)_6(OH_2]$.

В разбавленных растворах минеральных кислот протекает реакция:

$$HNO_2 + NH_2OH \longrightarrow N_2O + 2H_2O.$$

Прямым взаимодействием нитрокомплексов с гидроксиламином такая реакция, как будто, пока не была осуществлена. Однако в щелочной среде, когда нитрозильные комплексы переходят в нитросоединения, становится возможным ее протекание. Так, была проведена реакция:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + NaOH + NH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5H_2O] + N_2O + H_2O.$$

Предполагается, что в этанол-метанольном растворе образующийся оксид азота(I) остается во внутренней сфере комплекса:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + NaOH + NH_2OH \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5(N_2O)] + 2H_2O.$$

Восстановление нитрогруппы в комплексах Co(III) и Pd(II) может быть осуществлено мочевиной, однако реакции с мочевиной количественно протекают лишь в узком интервале значений кислотности среды и довольно медленно.

Для количественного определения свободных нитритных ионов используется сульфаминовая кислота:

$$NH_2SO_2OH + HNO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + N_2 + H_2O,$$

Ю. Н. Кукушкин и О. В. Стефанова использовали эту реакцию для количественного восстановления и удаления нитро-

групп из комплексов платины(II), палладия(II), родия(III), кобальта(III). В результате реакции в водном растворе образуются смешанные аквонитритные соединения:

$$[Pt(NO_2)_4]^{2-} + 2NH_2SO_2OH \longrightarrow [Pt(H_2O)_2(NO_2)_2] + 2N_2 + 2SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Серия работ была посвящена взаимодействию никелевых комплексов типа $[Ni(PR_3)_2(NO_2)_2]$, где R_3 — Me_3, Et_3, и $[Ni(Ph_2PC_2H_4PPh_2)(NO_2)_2]$ с оксидом углерода. Установлено, что реакции описываются уравнением

$$[Ni(PR_3)_2(NO_2)_2] + CO \longrightarrow [Ni(PR_3)_2(NO)(NO_2)] + CO_2.$$

Использование соединений, меченных ^{18}O, позволило установить, что источником кислорода при окислении CO до CO_2 является лиганд NO_2^-. Считают, что передача кислорода от нитритного лиганда к CO происходит в интермедиатах типа $[Ni(PR_3)_2CO(NO_2)_2]$, которые были обнаружены экспериментально.

Более сложный процесс восстановления внутрисферной нитрогруппы изучен для комплекса $[Ru(PPh_3)_2(CO)_2(NO_2)_2]$ при нагревании его толуольного раствора в присутствии свободного трифенилфосфина:

$$[Ru(PPh_3)_2(CO)_2(NO_2)_2] + PPh_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Ru(PPh_3)_2(NO)_2] + CO_2 + CO + Ph_3PO.$$

Считают, что реакция имеет две четко выраженные стадии:

$$[Ru(PPh_3)_2(CO)_2(NO_2)_2] \longrightarrow [Ru(PPh_3)_2CO(NO)(ONO)] + CO_2;$$
$$[Ru(PPh_3)_2CO(NO)(ONO)] + PPh_3 \longrightarrow [Ru(PPh_3)_2(NO)_2] + CO + Ph_3PO.$$

Интермедиат $[Ru(PPh_3)_2CO(NO)(ONO)]$ был выделен и охарактеризован спектральными методами. С использованием меченного ^{18}O соединения $[Ru(PPh_3)_2(CO)_2(N^{18}O_2)_2]$ также установлено, что источником кислорода при окислении CO до CO_2 является NO_2^-. Более того, исследование соединений, меченных ^{18}O и ^{13}C $[Ru(PPh_3)_2(^{13}CO)_2(N^{18}O_2)_2]$ позволило сделать вывод, что перенос кислорода от NO_2^- к CO происходит внутримолекулярно.

Склонность нитрокомплексов рутения к различным окислительно-восстановительным превращениям использована для разработки катализатора электрохимического окисления трифенилфосфина в присутствии оснований B (воды и триэтиламина) в ацетонитриле. Катализируемая реакция описывается уравнением:

$$PPh_3 + H_2O + 2B \longrightarrow OPPh_3 + 2BH^+ + 2e.$$

В качестве катализатора был взят бипиридильный комплекс $[Ru^{II}(Bipy)_2(NO_2)Py]^+$. Его анодное окисление приводит к образованию $[Ru^{III}(Bipy)_2(NO_2)Py]^{2+}$. Нитрогруппа этого комплекса способна отдавать кислород молекуле PPh_3 с образованием $OPPh_3$ и одновременной передачей одного электрона иону Ru(III). Образующийся комплекс $[Ru^{II}(Bipy)_2(NO)Py]^{2+}$ вновь

окисляется на аноде и превращается в $[Ru^{II}(Bipy)_2(NO)Py]^{3+}$. Далее следует реакция, в которой нитрозильный лиганд превращается в нитрогруппу:

$$[Ru^{II}(Bipy)_2(NO)Py]^{3+} + H_2O + 2B \longrightarrow [Ru^{II}(Bipy)_2(NO_2)Py]^+ + 2BH^+.$$

Каталитический цикл может быть изображен следующим образом:

$$2BH^+ \leftarrow / H_2O + 2B \rightarrow : [Ru^{II}(Bipy)_2(NO_2)Py]^+ \xrightarrow{-e} [Ru^{III}(Bipy)_2(NO_2)Py]^{2+} \xrightarrow{PPh_3 \to OPPh_3}$$
$$[Ru^{II}(Bipy)_2(NO)Py]^{3+} \xleftarrow{-e} [Ru^{II}(Bipy)_2(\cdot NO)Py]^{2+}$$

Выявлено окисление фосфинов координированными нитрогруппами в комплексах типа $[Pd(PR_3)_2(NO_2)_2]$, где R — толил, метоксифенил и этил. Установлено, что при нагревании этих соединений в твердой фазе происходит окисление фосфинов до фосфиноксидов с выделением NO. Однако окислительно-восстановительное взаимодействие лигандов сопровождается разложением комплексов и деструкцией лигандов.

12.6. ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВНУТРИСФЕРНОЙ ГРУППЫ NO_2^-

Р. Д. Фелтхам пришел к заключению, что механизм образования нитрозилбромидного комплекса $[Ni(PPh_3)_2(NO)Br]$ из $[Ni(PPh_3)_2Br_2]$ и $NaNO_2$ включает стадию диспропорционирования нитрокомплекса, т. е. стадию его превращения в нитрозонитратный комплекс:

$$[Ni(PPh_3)_2(NO_2)_2] \longrightarrow [Ni(PPh_3)_2NO(NO_3)].$$

Однако прямых доказательств протекания реакции диспропорционирования в этой работе не было. Факты, свидетельствующие о диспропорционировании нитрокомплексов родия в соответствии с уравнением

$$[Rh(PPh_3)_2(NO_2)_2] \longrightarrow [Rh(PPh_3)_2NO(NO_3)],$$

были получены Ю. Н. Кукушкиным и Л. И. Данилиной. Диспропорционирование внутрисферной нитрогруппы в комплексе $[Ru(Bipy)PyNO_2]^+$ надежно обосновано Ф. Р. Киин и сотрудниками. Они окисляли данный комплекс электрохимически и пришли к заключению, что первая стадия реакции сводится к окислению комплекса Ru(II) до соответствующего соединения Ru(III). Затем следует частичная нитро-нитритная изомеризация и образование димерного интермедиата, который затем распадается на нитратный и нитрозильный комплексы:

$$[(Bipy)_2PyRu^{III}-ONO]^{2+} + [(Bipy)_2PyRu^{III}-NO_2]^{2+} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(Bipy)_2PyRu-O-\overset{\overset{O}{\|}}{N}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{N}-RuPy(Bipy)_2]^{4+} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(Bipy)_2PyRu-ONO_2]^+ + [(Bipy)_2PyRu-NO]^{3+}.$$

Это превращение димера включает переход электронов от мостикового оксидного лиганда к ионам металла и их восстановлению до Ru(II).

12.7. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Известно, что в растворе азотистой кислоты имеют место следующие кислотно-основные равновесия

$$NO^+ + OH^- \rightleftharpoons HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+.$$

Определена константа равновесия реакции

$$NO^+ + 2OH^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O,$$

которая оказалась равной $2{,}3 \cdot 10^{31}$.

Одним из первых хорошо изученных нитрозильных комплексов был нитропруссидный ион $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Установлено, что он взаимодействует со щелочью по реакции

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + H_2O.$$

Изучению превращений в кислой среде нитрокомплексов в нитрозильные и в щелочной среде нитрозильных соединений в нитрокомплексы посвящено большое число работ в различных странах.

К сожалению, исследований, позволяющих судить о влиянии координированной нитрогруппы на кислотные свойства других протонсодержащих лигандов, опубликовано мало. Известны две работы В. И. Спицына и Н. Н. Желиговской с сотрудниками, которые показывают, что аквонитрокомплексы Pt(IV) проявляют несколько более сильные кислотные свойства, чем аналогичные галогенсодержащие соединения. Однако в лаборатории автора установлено, что комплексы $[Pt(H_2O)(NO_2)_3]^-$ и $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$ по кислотным свойствам практически не различаются. Несомненно, кислотные свойства нитрокомплексов требуют дальнейшего исследования. Работы в этом направлении могут дать новый импульс развитию теории кислотно-основных свойств координационных соединений.

12.8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОКОМПЛЕКСОВ

Систематические исследования влияния природы лигандов на окислительно-восстановительные потенциалы комплексов платины были выполнены А. А. Гринбергом с сотрудниками. Он установил, что для аналогичных систем потенциалы увеличиваются в ряду ацидолигандов

$$I^- < SCN^- < Br^- < Cl^-.$$

Нитрокомплексы Гринбергом не были исследованы.

Таблица 9

Окислительно-восстановительные потенциалы систем комплексных соединений Pt(IV)—Pt(II), мВ

Система	NaCl (1 моль/л)	HCl (1 моль/л)
$[PtEnI_2Cl_2]$—$[PtEnI_2]$	564	573
$[PtEn(CN)_2Cl_2]$—$[PtEn(CN)_2]$	591	588
$[PtEn(SCN)_2Cl_2]$—$[PtEn(SCN)_2]$	640	633
$[PtEnBr_2Cl_2]$—$[PtEnBr_2]$	647	641
$[PtEnCl_4]$—$[PtEnCl_2]$	654	644
$[PtEn(NO_2)Cl_3]$—$[PtEn(NO_2)Cl]$	667	731
$[PtEn(NO_2)_2Cl_2]$—$[PtEn(NO_2)_2]$	690	892
$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2Cl_2]$—$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$	593	567
$[Pt(NH_3)_2Br_2Cl_2]$—$[Pt(NH_3)_2Br_2]$	650	641
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$—$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	669	659
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl_3]$—$[Pt(NH_3)_2NO_2Cl]$	689	731
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$—$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$	707	903
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$—$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	651	635
$[Pt(NH_3)_3(NO_2)Cl_2]Cl$—$[Pt(NH_3)_3(NO_2)]NO_2$	678	666
$[Pt(NH_3)_3(NO_2)Cl_2]Cl$—$[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Cl$	677	665
$[PtPy(NH_3)_2Cl_3]Cl$—$[PtPy(NH_3)_2Cl]Cl$	718	708
$[PtPy(NH_3)_2(NO_2)Cl_2]Cl$—$[PtPy(NH_3)_2(NO_2)]NO_2$	746	—

Ю. Н. Кукушкин и С. Ч. Дхара показали, что нитрокомплексы имеют наибольшие окислительно-восстановительные потенциалы в ряду с аналогичными галогенидными и псевдогалогенидными соединениями.

Из табл. 9 видно, что на окислительно-восстановительные потенциалы нитрокомплексов особенно сильно влияет характер электролитного фона. При переходе от фона NaCl к фону HCl потенциал иногда изменяется почти на 200 мВ, вероятно по двум причинам:

1. В кислой среде происходит протонирование координированной нитрогруппы, что увеличивает ее электрон-акцепторные свойства, а это должно приводить к увеличению потенциалов. Нельзя исключать возможность дальнейшего превращения протонированной нитрогруппы в нитрозильную. Последняя тем более должна проявлять ярко выраженные электрон-акцепторные свойства.

2. Поскольку протонироваться должен преимущественно комплекс Pt(II), то из неэлектролитного он превращается в положительно заряженный. Это приводит к резкому усилению его гидратации, смещению равновесия в сторону восстановленной

формы и, следовательно, увеличению потенциала. Для заряженных комплексов влияние гидратации с изменением заряда не столь сильное. Возможно, этим объясняется отсутствие заметного влияния электролитного фона на результаты, приведенные в табл. 9.

С библиографией на тему данной главы можно ознакомиться по статье [10].

Глава 13

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ И ТИОЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Систематическим изучением различных аспектов химии комплексных соединений металлов с серосодержащими лигандами занимаются исследователи различных стран: С. Е. Ливингстон и Л. Ф. Линдой в Австралии, Д. Х. Баш и Е. Дойтч в США, автор в СССР. Благодаря работам лабораторий этих исследователей сделан существенный вклад в развитие некоторых теоретических положений координационной химии. Одна из причин интенсивного изучения комплексов с серосодержащими лигандами — их важная роль в биохимических процессах. Хорошо известно, что среди жизненно важных аминокислот имеются серосодержащие. Известно также, что в биологически важных окислительно-восстановительных процессах принимают участие серосодержащие молекулы, которые являются хорошими лигандами координационных соединений.

Из широкого круга интересных и важных проблем, связанных с исследованием серосодержащих лигандов, в настоящей главе выделена лишь одна — определение реакционной способности внутрисферных сульфидных и тиольных лигандов, так как по этой теме имеется наибольшая информация.

13.1. СУЛЬФИДНЫЕ ЛИГАНДЫ

Комплексные соединения с молекулой H_2S в качестве внутрисферного лиганда весьма редки. Основная причина этого — ярко выраженная кислотная диссоциация сероводорода. Гораздо лучше изучены комплексы с лигандами HS^- и S^{2-}. У гидросульфидного лиганда имеются три неподеленные электронные пары, а у сульфидного — четыре. В связи с этим оба данных лиганда часто выступают в качестве мостиковых. Следует отметить, что протон мостикового гидросульфидного лиганда испытывает кулоновское отталкивание от нескольких ионов металла, поэтому он часто превращается в сульфидный. Сохранение мостикового гидросульфидного лиганда наиболее вероятно в комплексах металлов, которые находятся в низких степенях окисления.

Сульфидный лиганд выступает в роли мостикового чаще всего между двумя ионами металла. Лишь в редких случаях он замыкает обе связи на один и тот же ион металла с образованием комплексов с двойной связью металл—сера. В образовании полиметаллических и гетерометаллических сульфидных мостиковых комплексов проявляется одна из сторон его реакционной способности. Так, взаимодействием стехиометрических количеств $AgBF_4$ или $AgNO_3$ с суспензией димерного комплекса $[Pt_2(\mu\text{-}S)_2L_4]$ (где L — PPh_3) в тетрагидрофуране получено гетерометаллическое соединение

L₂Pt–S–Ag–S–PtL₂ (цикл: L_2Pt, S, Ag, S, PtL_2 / L_2Pt, S, Ag, S, PtL_2)

Сульфидные мостики между тремя ионами металлов весьма характерны для кластерных соединений. Имеются факты, свидетельствующие о том, что для образования мостиков лиганд S^{2-} может использовать все неподеленные электронные пары, т. е. связывать четыре иона металла.

Начало исследований реакционной способности сульфидного иона, связанного с металлом, относится к 1889 г., когда А. Лоир установил, что взаимодействие при 100 °C мелкоизмельченного HgS с этилиодидом в спиртовой среде в запаянной ампуле приводит к алкилированию серы и образованию диэтилсульфидного комплекса ртути. По данным элементного анализа он соответствовал составу $HgI_2 \cdot SEt_2$.

Координация лиганда к иону металла, как правило, приводит к снижению его нуклеофильности. В случае образования лигандом нескольких мостиковых связей нуклеофильность тем более понижается. Несмотря на это мостиковый сульфидный лиганд сохраняет способность подвергаться алкилированию. Показано, что в комплексе

$$(Me_2PhP)_2Pt(\mu\text{-}S)_2Pt(PPhMe_2)_2$$

мостиковый сульфидный лиганд подвергается алкилированию. При взаимодействии с бензилбромидом получается соединение $[Pt_2(\mu\text{-}S)(\mu\text{-}SCH_2Ph)(PPhMe_2)_4]$. С другими алкилгалогенидами реакции также протекали, но получалась смесь продуктов, а индивидуального соединения выделить не удалось.

Важное значение в реакциях алкилирования сульфидных комплексов Pt(II) имеет растворитель. Так, при взаимодействии полимерного соединения $[Pt(\mu\text{-}S)(PPh_3)_2]_n$ с метилиодидом в диэтиловом эфире получается димерное соединение $[Pt_2(\mu\text{-}SMe)_2(PPh_3)_4]I_2$, а в этаноле — мономерный комплекс $[Pt(\mu\text{-}SMe)I(PPh_3)_2]$. Однако при взаимодействии этого же полимерного комплекса с бензилбромидом в различных растворителях образуется одно и то же димерное соединение $[Pt_2(\mu\text{-}SCH_2Ph)_2(PPh_3)_4]Br_2$. Интересный результат был получен при проведении реакции в хлороформе. Независимо от вида взятого алкилгалогенида из раствора всегда выделялось соединение, которому была приписана формула аддукта $[Pt(\mu\text{-}S)(PPh_3)_2]_n(CHCl_3)_n$. Р. Р. Гукатасан, Р. Х. Моррис и А. Валкер пришли к заключению, что в данном случае хлороформ играет роль алкилирующего агента и полученное координационное соединение правильнее описывать формулой $[Pt_2(\mu\text{-}S)(\mu\text{-}SCHCl_2)(PPh_3)_4]Cl$. Аналогичным образом протекает реакция между $[Pt(\mu\text{-}S)(PPh_3)_2]_n$ и метиленхлоридом. При этом получается $[Pt_2(\mu\text{-}S)(\mu\text{-}SCH_2Cl)(PPh_3)_4]Cl$.

Интересно, что мостиковый лиганд μ_3-S способен окисляться до монооксида. Так, Хуутс с сотрудниками показали [1], что при действии перуксусной кислоты на кластер $Fe_3(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_9$ один из атомов серы окисляется в соответствии со схемой

Довольно широко распространены комплексы с дисульфидными лигандами S_2^{2-}, образующими, как правило, мостики между ионами металла. Напомним, что ион S_2^{2-} может рассматриваться, как продукт окисления сульфидного иона S^{2-}. Известны различные пути синтеза комплексов с дисульфидными мостиками. В связи с темой настоящей главы представляют интерес те, которые используют реакционную способность координированных лигандов. Так, окисление иодом или ионами Fe(III) гидросульфидного лиганда в комплексе $[(H_2O)_5FeSH]^{2+}$ приводит к образованию димерного дисульфидного соединения $[(H_2O)_5CrSSCr(H_2O)_5]^{4+}$. Один из ионов Cr(III) в нем может быть замещен на ион Fe(II). Мостиковое дисульфидное соединение $[(NH_3)_5RuSSRu(NH_3)_5]^{4+}$ получено путем восстановления оксида серы(IV) цинком в комплексе $[(NH_3)_5RuSO_2]^{2+}$. Важно отметить, что при взаимодействии с цианидными ионами связь S—S рвется и дисульфидный лиганд превращается в роданидный:

$$[(NH_3)_5RuSSRu(NH_3)_5]^{4+} + 2CN^- \longrightarrow [(NH_3)_5RuSCN]^{2+}.$$

Интересны и другие превращения внутрисферного дисульфидного лиганда. Установлено, что при взаимодействии комплекса $[(\mu\text{-}S_2)Fe_2(CO)_6]$ с гидридными соединениями (гидрид калия или комплексные гидриды) мостиковый дисульфидный лиганд превращается в два мостиковых сульфидных:

$$[(\mu\text{-}S_2)Fe_2(CO)_6] \xrightarrow{2KH} [(\mu\text{-}S)_2Fe_2(CO)_6]^{2-} + 2K^+ + H_2.$$

При одновременном взаимодействии комплексного соединения $[(\mu\text{-}S_2)Fe_2(CO)_6]$ с гидридом калия и алкилгалогенидами вслед за разрывом связи S—S происходит алкилирование образующихся сульфидных лигандов с образованием $[(\mu\text{-}SR)_2Fe_2(CO)_6]$. Изучено взаимодействие этого дисульфидного соединения с комплексами металлов с низкими степенями окисления с комплексами металлов с низкими степенями окисления центрального атома ML_n: $[Ni(Ph_2PC_2H_4PPh_2)]$, $[Pd(PPh_3)_2]$, $[Pt(PPh_3)_2]$, Me_2Sn, η^5-CpCo. Установлено, что при этом происходит внедрение ML_n в связь S—S, центральный атом внедряющегося комплекса окисляется:

В продукте реакции сульфидная сера является мостиком между тремя ионами металлов. Со стороны дисульфидного комплекса это реакция внедрения в связь, а со стороны внедряющегося комплекса — окислительного присоединения.

Шмидт и Риттер [2] показали, что дисульфидный лиганд η-S_2 в комплексе иридия(III) $[Ir(S_2)(Dppe)_2]^+$ окисляется периодатом и образуется $[Ir(S_2O_2)(Dppe)_2]^+$. При действии на него трифенилфосфина происходит частичное деоксигенирование оксида серы с образованием $[Ir(S_2O)(Dppe)_2]^+$, Хуутс с сотрудниками [1] применили органические перкислоты и осуществили ступенчатое окисление комплекса $[Ir(S_2)(Dppe)_2]^+$ до $[Ir(S_2O)(Dppe)_2]^+$, а затем и до $[Ir(S_2O_2)(Dppe)_2]^+$. Они также получили селеновый аналог $[Ir(Se_2O)(Dppe)_2]^+$ и установили, что он гораздо менее устойчив, чем соответствующий комплекс с лигандом S_2O. Например, при взаимодействии с тиолами селеновый комплекс легко отдает кислород:

$$2RSH + [Ir(Se_2O)(Dppe)_2]^+ \longrightarrow RSSR + [Ir(Se_2)(Dppe)_2]^+ + H_2O.$$

Трейхель с сотрудниками [3] подвергли окислению перуксусной кислотой лиганд S_2 в комплексе $[Cp_2Nb(S_2)Cl]$ и получили смесь комплексов $[Cp_2Nb(S_2O)Cl]$ и $[Cp_2Nb(O)Cl]$ в молярном соотношении 85 : 15.

Гидросульфидные лиганды в комплексе $[(\mu\text{-}SH)_2Fe_2(CO)_6]$ способны подвергаться различным превращениям. При взаимодействии с дигалогенсодержащими углеводородами два мости-

ковых гидросульфидных лиганда сшиваются в димерный лиганд, например, по уравнению:

$$[(\mu\text{-SH})_2Fe_2(CO)_6] + CH_2I_2 \longrightarrow [(\mu\text{-SCH}_2\text{S})Fe_2(CO)_6] + 2HI.$$

Аналогичным образом получены комплексные соединения $[(\mu\text{-SC}_2H_4S)Fe_2(CO)_6]$ и $[(\mu\text{-SCH}_2C_6H_4CH_2S)Fe_2(CO)_6]$. При взаимодействии с Me_2SnCl_2 получается соединение

$$Me_2Sn(\mu\text{-S})_2Fe_2(CO)_6$$

Поскольку в этих реакциях в качестве одного из продуктов образуются галогенводороды, то для их связывания в процесс вводят третичные амины, например триэтиламин.

Особый интерес представляет взаимодействие сульфидных и гидросульфидных комплексов с ненасыщенными углеводородами. Так, взаимодействие $[(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2Mo_2(CpMe)_2]$ с этиленом протекает в соответствии с уравнением:

$$MeCpMo(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2MoCpMe \xrightarrow{2H_2C=CH_2} MeCpMo(\mu\text{-SCH}_2CH_2S)_2MoCpMe + H_2.$$

Аналогично, т. е. с выделением водорода и образованием этилендитиолатного мостика, этот комплекс взаимодействует с ацетиленом. Установлено, что димерный мостиковый комплекс $[CpMoSC_2H_4S]_2$ взаимодействует при комнатной температуре с ацетиленом:

$$[CpMoSC_2H_4S]_2 + 2HC\equiv CH \longrightarrow [CpMoSCH{=}CHS]_2 + 2H_2C{=}CH_2.$$

Комплекс $[MeCpMo(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]_2$ количественно реагирует с бензилизонитрилом, образуя с выделением водорода дитиокарбоимидатный мостик по схеме:

$$[(MeCp)Mo(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})]_2 + PhCH_2NC \longrightarrow MeCpMo(\mu\text{-S}_2C{=}NCH_2Ph)(\mu\text{-S}_2C{=}NCH_2Ph)MoCpMe.$$

Дитиолатные комплексы молибдена обратимо взаимодействуют с изонитрилами в соответствии с уравнением:

$$CpMo\left(\begin{matrix} R' \\ HC{-}CH_2 \\ S \quad\; S \end{matrix}\right)_2 MoCp + 2RNC \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CpMo\left(\begin{matrix} NR \\ \| \\ C \\ S \quad S \end{matrix}\right)_2 MoCp + 2H_2C{=}CHR'.$$

Интересна реакция $[(\mu\text{-SH})_2Fe_2(CO)_6]$ с этиленовыми производными.
Она описывается уравнением

$$(CO)_3Fe(\mu\text{-SH})_2Fe(CO)_3 \xrightarrow{CH_2=CHY} (CO)_3Fe(\mu\text{-SCH}_2CH_2Y)_2Fe(CO)_3$$

где $Y = CO_2CH_3$, $COCH_3$, CN.

Взаимодействием комплекса

$$[Mo(NC_6H_4CH_3)\{S_2P(OC_2H_5)_2\}]_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})(\mu\text{-O}_2CCF_3)$$

с метилбромидом в метиленбромиде или бензоле было получено соединение

$$[Mo(NC_6H_4CH_3)\{S_2P(OC_2H_5)_2\}]_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-O}_2CCF_3).$$

Считают, что алкилированию подвергается гидросульфидный лиганд. Однако не менее вероятно, что алкилируется более нуклеофильный сульфидный лиганд, а после этого от гидросульфидного отщепляется протон.

13.2. ТИОЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ

Вероятно, впервые алкилирование координированного тиольного лиганда осуществил в 1888 г. С. В. Бломстранд. Проведенная им реакция сводилась к действию алкилиодида на тиолат платины(II):

$$[Pt(SR)_2] + 2R'I \longrightarrow [Pt(SRR')_2I_2].$$

Позднее результаты этой работы были воспроизведены К. А. Хофманом. Он показал, что взаимодействие $Pt(SEt)_2$ с EtI или MeI в запаянной ампуле при 70—80 °C приводит к образованию комплексов типа $[Pt(SEtR)_2I_2]$.

Тиолатные лиганды в тиолатах платины(II) являются мостиковыми между двумя ионами металла. В связи с этим исследование Р. Я. Пуддехаттом и С. Е. Е. Уптоном реакции

$$(Ph)(Ph_3P)Pt(\mu\text{-SMe})_2Pt(Ph)(PPh_3) \xrightarrow{MeI} 2\,Ph{-}Pt(PPh_3)(SMe_2){-}I$$

также можно считать продолжением исследований Бломстранда и Хофмана.

После длительного перерыва в изучении данного вопроса в конце 40-х годов текущего столетия появилась статья, в которой было четко показано, что тиолатная группа аминоэтилтиола в комплексе

Et, Et, Au, NH_2, S

алкилируется этилбромидом в этаноле с образованием

[Et, Et, Au, NH_2, SEt] Br.

Эта работа послужила импульсом к выполнению многочисленных исследований алкилирования внутрисферных тиолатных лигандов. Так, Д. Х. Баш с сотрудниками провели алкилирование серы в аминотиольных комплексах Ni(II) и Pd(II). Например, квадратноплоскостной комплекс $[Ni(NH_2CH_2CH_2S)_2]$ взаимодействует с CH_3I с образованием октаэдрического соединения $[Ni(NH_2CH_2CH_2SCH_3)_2I_2]$. В качестве аминотиолов были также изучены N-метил-2,2-димеркаптодиэтиламин, 2-(2-меркаптоэтил)пиридин, α-дикетобисмеркаптоэтиламин. Интересно отметить, что димерный комплекс

[N, S, S, Ni, Ni, S, S, N] X_2

подвергается алкилированию лишь по терминальным тиолатным группам. Мостиковые группы в эту реакцию не вступали. Процесс протекает настолько четко, что было предложено использовать данную реакцию для определения мостиковых и терминальных тиолатных групп. Действием метилиодида на $[En_2CoSCH_2CH(NH_2)COO]I$ получен соответствующий комплекс $[En_2CoMeSCH_2CH(NH_2)COO]I_2$. Интересно, что превращение тиольной группы в тиоэфирную вызывает перекоординацию лиганда. В исходном комплексе лиганд $SCH_2CH(NH_2)COO^{2-}$ связан с центральным атомом через атомы серы и азота, а в продукте реакции — азота и кислорода карбоксильной группы. Таким образом, можно сделать заключение, что тиоэфирные лиганды образуют менее прочную связь с Co(II), чем тиолатные.

Алкилированием аминотиолатного лиганда $NH_2CH_2CH_2S^-$ в соединении $[En_2Co(SCH_2CH_2NH_2)]^{2+}$ получен ряд комплексов типа $[En_2Co(SRCH_2CH_2NH_2)]^{3+}$, где R — Me, Et, $CH_2C_6H_4F$, $CH_2C_6H_4Me$, CH_2COOCH_3, CH_2COOH, CH_2CH_2COOH. Комплекс $[En_2Co(S(CH_2Ph)CH_2COO)]^{2+}$ получен также при взаимодействии $[En_2Co(SCH_2COO)]^+$ и $PhCH_2Cl$. Считают, что эта реакция является общим способом синтеза тиоэфирных комплексов.

В большом исследовании Е. Дойтча осуществлено метилирование посредством MeI тиолатных, селенолатных и сульфенатных комплексов Co(III) и Cr(III). Установлено, что нуклеофильность изученных комплексов по отношению к метилиодиду увеличивается в ряду:

$$[En_2Co\{S(O)C_2H_4NH_2\}]^{2+} < [En_2Co(SC_6H_4NH_2)]^{2+} < [En_2Cr(SC_2H_4NH_2)]^{2+} \approx [En_2Co(SCH_2COO)]^+ \approx [En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+} < [En_2Co(SeC_2H_4NH_2)]^{2+}.$$

Сделан вывод, что координация тиолов к Co(III) мало изменяет их реакционную способность по отношению к MeI. Дойтч также изучил окисление аминотиолатного комплекса $[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+}$ посредством H_2O_2. Продуктом реакции является комплекс $[En_2Co\{S(O)C_2H_4NH_2\}]^{2+}$.

С довольно высокой скоростью происходит алкилирование тиольной серы координированного 8-меркаптохинолина. Действием метилиодида, бензилхлорида и бензилбромида осуществляется алкилирование этого лиганда в комплексе никеля(II):

$$[Ni(8\text{-}SC_9H_6N)_2] + 2RI \longrightarrow [Ni(8\text{-}RSC_9H_6N)_2]I_2.$$

Аналогично протекает реакция метилиодида с 8-меркаптохинолином в комплексе Ru(II) и ряда алкилгалогенидов с диметил-*о*-меркаптофениларсином в комплексах Pt(II) и Pd(II).

Заканчивая рассмотрение работ по алкилированию координированных тиолов, необходимо отметить метод синтеза тиоэфиров, разработанный Р. Адамсом с сотрудниками. По этому методу действуют ароматическими галогенидами на тиолаты меди(I), в качестве растворителя используют смесь пиридина и хинолина. В реакции тиофенолятный ион превращается в тиоэфир, а пиридин и хинолин вытесняют его из внутренней сферы образующегося комплекса меди(I).

Литературу до 1968 г. по алкилированию внутрисферных тиолатных лигандов можно найти в работе [4], а более позднюю — в [5].

Как уже было отмечено, на атоме серы координированной тиолатной группы имеются две неподеленные электронные пары, поэтому она способна к дальнейшему взаимодействию с акцепторами электронов. В данной главе не рассматривается материал по протонированию атома серы координированной тиольной группы. Он приведен в обзорной статье [6]. Здесь приводятся работы по взаимодействию координированной с ионами металла тиолатной группы.

Так, количественно изучено равновесие

$$2[En_2Co(SCH_2CH_2NH_2)]^{2+} + Ag^+_{aq} \rightleftharpoons \{[En_2Co(SCH_2CH_2NH_2)]_2Ag\}^{5+}.$$

Считают, что ион серебра присоединяется к атому серы, а не к аминогруппе. Аналогично протекает взаимодействие этого комплекса с ионом CH_3Hg^+.

За счет электрон-донорной способности тиолатной серы комплекс $[Co(SC_2H_4NH_2)_3]$ координируется к ионам Ni(II), Co(III), Fe(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Pb(II), например, образуя биметаллические соединения $[Ni\{Co(SC_2H_4NH_2)_3\}]Br_2$ и $[Pb\{Co(SC_2H_4NH_2)_3\}](NO_3)_2$.

Выделено в твердую фазу трехъядерное соединение $\{[En_2Co(SCH_2COO)]_2Ag\}(ClO_4)_3$ и изучена его структура. Установлено, что ион серебра связан с тиолатными группами и угол S—Ag—S равен 169°. Изучен аналогичный комплекс платины $\{[Pt(SCH_2CH_2PEt_2)_2]Ag\}NO_3$ и показано, что комплекс построен в виде цепочки

—S—Pt(P)(P)—S—Ag—S—Pt(P)(P)—S—Ag—

и связи S—Ag—S также располагаются почти линейно.

Роль акцептора электронов способен выполнять ион I^+. Установлено, что при взаимодействии тиолатного комплекса $[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+}$ с INO_3 или I_2 происходит образование $\{[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]_2I\}^{5+}$, имеющего связь S—I—S. Поскольку ион I^+ — окислитель, то при действии на этот комплекс тиолов в качестве одного из продуктов получается дисульфидное соединение:

$$\{[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]_2I\}^{5+} + RSH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+} + \left[En_2Co\begin{matrix} \leftarrow S(SR)CH_2CH_2 \\ \leftarrow NH_2 \end{matrix}\right]^{3+} + HI,$$

где R=CMe$_3$, $CH_2CH_2NH_2$.

Дисульфидный лиганд получается также путем окисления фенилтиолатного лиганда в комплексе $[CpFe(SPh)(CO_2]$ посредством $NOPF_6$. При окислении связь Fe—S сохраняется, образующийся дисульфидный лиганд становится мостиковым и комплекс отвечает формуле $[Cp(CO)_2Fe(\mu\text{-}PhSSPh)Fe(CO)_2Cp]$.

Наблюдали образование дисульфидного лиганда из двух аминотиольных, принадлежащих различным молекулам $[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+}$, в качестве окислителя использовали Np(VI):

$$2[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+} + NpO_2^{2+} + 5H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[En_2Co\begin{matrix} \leftarrow S(SCH_2CH_2NH_3^-)CH_2CH_2 \\ \leftarrow NH_2 \end{matrix}\right]^{4+} + Co^{2+}_{aq} + NpO_2^+ + 2EnH_2^{2+}.$$

Проведено также окисление тиольных комплексов Co(III) и Cr(III) нептунием(VI). На основании кинетических исследований пришли к заключению, что тиолы-лиганды в комплексах $[En_2Cr(SC_6H_4COO)]^+$ и $[En_2(H_2O)Cr(OOCCH_2SH)]^{2+}$ окисляются так же, как и свободные, т. е. с образованием дисульфидных соединеиий. Комплексы хрома $[CrEn_2(SCH_2COO)]^+$, $[CrEn(SCH_2CH_2NH_2)]^{2+}$, $[CrEn_2(SCH_2CH_2COO)]^+$ и кобальта $[CoEn_2(SCH_2COO]^+$, $[CoEn_2(SCH_2CH_2NH_2)]^{2+}$ подвергаются многоэлектронному многоступенчатому процессу с окислением атома углерода в α-положении к тиогруппе, например:

$$\left[En_2Cr\begin{matrix} S-CH_2 \\ O-C{=}O \end{matrix}\right]^+ \longrightarrow \left[En_2Cr\begin{matrix} S-C{=}O \\ O-C{=}O \end{matrix}\right]^+.$$

Осуществлено превращение в дисульфидный лиганд 1,4-дитиола. Это происходит при взаимодействии стехиометрических количеств комплекса Ru(III) с $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$

$$[(NH_3)_5RuS(CH_2)_4SH]^{2+} + Ce(IV) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(NH_3)_5Ru \longleftarrow S\text{—}S]^{2+} + H^+ + Ce(III).$$

Известно, что тиофталимид взаимодействует с тиолами с образованием дисульфидных соединений:

$$R'SH + RSN(CO)_2C_6H_4 \longrightarrow R'SSR + HN(CO)_2C_6H_4.$$

Такая реакция осуществлена и с внутрисферным тиолатным лигандом. Она описывается уравнением

$$[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+} + RSN(CO)_2C_6H_4 \xrightarrow{BF_3}$$

$$\longrightarrow [En_2Co\{S(SR)C_2H_4NH_2\}]^{3+} + F_3BN\text{(фталимид)},$$

где R=Me, Et, *изо*-Pr, *трет*-Bu, Ph.

Эти дисульфидные комплексы сами могут выступать в качестве доноров групп RS^+. Например, при действии на них OH^- выделяются исходный комплекс и, вероятно, сульфеновые кислоты RSOH.

Сульфеновые кислоты — начальные продукты окисления тиолов, однако они неустойчивы и обычно в свободном состоянии в заметных количествах не образуются. Оказалось, что во внутренней сфере комплексов Co(III) анионы сульфеновых кислот вполне устойчивы. Они получаются стехиометрическим окислением тиолатных лигандов пероксидом водорода. В комплексах типа $[CoEn_2L]^{n+}$ таким путем окислены следующие лиганды: $SC_2H_4NH_2$, SCH_2COO^{2-}, $SCH(CH_3)COO^{2-}$, $SC(CH_3)_2COO^{2-}$. Их окисление избытком пероксида водорода может протекать глубже — до производных сульфиновых кислот. Однако установлено, что скорость превращения комплекса $[CoEn_2(SC_2H_4NH_2)]^{2+}$ в $[CoEn_2\{S(O)C_2H_4NH_2\}]^{2+}$ на три порядка выше, чем скорость превращения сульфенового комплекса в $[CoEn_2\{S(O)_2C_2H_4NH_2\}]^{2+}$.

Еще в 1933 г. М. П. Шубертом было проведено окисление пероксидом водорода цистеина в незаряженном комплексе $[Co\{SCH_2CH(COO)NH_2\}_3]$. Тиольная группа подвергалась превращению в сульфинатную группу с образованием комплекса $[Co\{S(O)_2CH_2CH(COOH)NH_2\}_3]$. Сульфиновая кислота была выделена из комплекса в свободном виде и идентифицирована. Результаты работы Шуберта были воспроизведены для комплекса с оптически активным цистеином. Проведено также последовательное окисление цистеинатного комплекса Co(III) $[En_2Co\{SCH_2CH(COO)NH_2\}]^+$ в сульфенатный комплекс $[En_2Co\{S(O)CH_2CH(COO)NH_2\}]^+$, а затем и сульфинатный $[En_2Co\{S(O)_2CH_2CH(COO)NH_2\}]^+$.

Ароматические аминотиолатные лиганды в комплексах Co(III) ведут себя аналогично алифатическим. Так, 2-меркаптоанилиновый комплекс $[En_2Co(SC_6H_4NH_2)](ClO_4)_2$ при взаимодействии с эквивалентным количеством H_2O_2 переходит в сульфенатный $[En_2Co\{S(O)C_6H_4NH_2\}](ClO_4)_2$, а при взаимодействии с ее избытком легко окисляется до сульфинатного $[En_2Co\{S(O)_2C_6H_4NH_2\}](ClO_4)_2$.

Координированный тиол способен реагировать с хлорамином-Т. При действии на комплекс $[Et_2Au(SC_2H_4NH_2)]$ хлорамином протекает реакция

$$\left[\begin{matrix}Et\\Et\end{matrix}\!>\!Au\!<\!\begin{matrix}NH_2\\S\end{matrix}\!\!>\right] + Na\left(CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2NCl\right) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix}Et\\Et\end{matrix}\!>\!Au\!<\!\begin{matrix}NH_2\\S\text{—}NSO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3\end{matrix}\!\!>\right] + NaCl.$$

Тиольная группа 2-меркаптоэтиламина в комплексе кобальта $[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+}$ способна аминироваться под действием гидроксиламин-*O*-сульфоновой кислоты NH_3OSO_3. Реакция протекает в соответствии с уравнением:

$$[En_2Co(SC_2H_4NH_2)]^{2+} + NH_3OSO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [En_2Co\{S(NH_2)C_2H_4NH_2\}]^{3+} + HSO_4^-.$$

Ее можно рассматривать как реакцию окисления RS^- до амида сульфеновой кислоты $RSNH_2$.

Глава 14

РЕАКЦИИ ТИОЭФИРОВ И ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

14.1. ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА ТИОЭФИРОВ И ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

Известно огромное число алкил- и арилпроизводных H_2S. Это органические сульфиды или тиоэфиры. Так же, как при переходе от PH_3 к его алкил- и арилзамещенным, при переходе от H_2S к тиоэфирам атом серы приближается к sp^3-гибридному состоянию (рис. 11, *а*).

Наличие двух неподеленных электронных пар на атоме серы обусловливает донорные свойства тиоэфиров. Тиоэфиры, как правило, занимают одно координационное место. Принципиально они могут выступать в роли бидентатных мостиковых лигандов, однако в литературе описано сравнительно мало данных комплексов. К их числу относится соединение $[Pt(SEt_2)Br_2]_2$. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что оно имеет мостиковое строение следующего типа:

$$\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}SEt_2\\SEt_2\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$$

Рис. 12. Расположение неподеленных пар электронов и связей в молекуле SR_2 (*а*) и R_2SO (*б*).

В. И. Вшивцев получил комплекс, в котором роль мостика играет тиоксан

$$K\left[Cl_2Pt(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}SC_4H_8O)PtCl_2\right].$$

В настоящее время большое внимание в качестве лигандов привлекают органические сульфоксиды. Интерес к ним проявился особенно сильно, когда было установлено, что самый легкий из них — диметилсульфоксид (ДМСО) — является исключительным по свойствам апротонным биполярным растворителем. Кроме того, оказалось, что тяжелые сульфоксиды обладают ценными экстракционными свойствами для тяжелых и цветных металлов.

Сульфоксиды имеют пирамидальное строение с атомом серы в вершине (рис. 12, *б*). Неподеленная электронная пара на атоме серы направлена к вершине тетраэдра. Если в сульфоксиде RR′SO радикалы и R и R′ различны, то он должен существовать в виде двух оптически активных форм.

Связь сера—кислород в ДМСО обычно описывается тремя каноническими структурами I—III с преобладанием структуры II:

$$\underset{\text{I}}{R_2\overset{+}{S}-\overset{-}{O}} \longleftrightarrow \underset{\text{II}}{R_2S=O} \longleftrightarrow \underset{\text{III}}{R_2\overset{-}{S}\equiv\overset{+}{O}}.$$

Двойная связь в этой молекуле обусловлена σ- и π-взаимодействиями сера—кислород. Последнее реализуется благодаря перекрыванию заполненных p_π-орбиталей атома кислорода и соответствующих пустых d_π-орбиталей серы. Координация сульфоксида около положительного иона металла атомом кислорода должна ослаблять связь $p_\pi - d_\pi$, что согласуется с экспериментально наблюдаемым в этом случае снижением частоты валентного колебания связи S—O.

При координации ДМСО через атом серы, например в случае плоскоквадратных d^8-комплексов с σ-донорно-акцепторной (обозначена стрелкой) и π-дативной связями ДМСО—M ($d^6{}_\pi d_{z^2}$), наиболее вероятными будут следующие валентные структуры:

$$\underset{\text{IV}}{(d^6\pi)\,M \longleftarrow \overset{+}{S}-\overline{\ddot{O}}:} \qquad \underset{\text{V}}{(d^6\pi)\,M \longleftarrow S=\ddot{O}} \qquad \underset{\text{VI}}{(d^6\pi)\overset{+}{M} \rightleftarrows S-\ddot{O}:^-}$$

Вклад валентных структур III, в соответствии с которыми σ-связь с металлом за счет неподеленной пары электронов серы невозможна, должен быть ничтожно малым. В то же время наличие дативной связи M⟶L требует заметного вклада структуры VI. Таким образом, при координации через серу должно происходить относительное уменьшение доли структур с кратными связями сера — кислород.

Некоторое снижение кратности этой связи можно объяснить также уменьшением переноса электронной плотности с кислорода на 3*d*-орбитали серы вследствие «конкуренции» за заселение данных орбиталей с *nd*-орбиталей металла. Таким образом, проведенное качественное рассмотрение, а также результаты полуэмпирических квантово-химических расчетов указывают на некоторое ослабление связи S—O при координации ДМСО через серу. Увеличение же частоты валентного колебания в этом случае следует, по-видимому, связывать не с усилением указанной связи, а с усложнением силового поля, действующего на атом кислорода, в частности за счет электростатического взаимодействия металл — кислород. Однако, независимо от рассмотрения прочности связи S—O, ИК-спектроскопический критерий определения донорного центра сульфоксидов, участвующего в координации, считается довольно надежным. Так, при координации диалкилсульфоксидов через кислород всегда происходит снижение частоты валентных колебаний связи S—O на 60—70 $см^{-1}$, а при координации через атом серы — повышение частоты валентного колебания связи S—O на 60—100 $см^{-1}$ по сравнению с частотой валентного колебания свободного ДМСО равной 1055 $см^{-1}$.

Коновалов и Погарева [1] проанализировали длинноволновые ИК-спектры большого числа ДМСО-комплексов и пришли к заключению, что полоса деформационного колебания ν^s_{CSO} также может служить критерием для определения способа координации ДМСО к иону металла через атом кислорода или атом серы. Для свободного ДМСО эта полоса лежит около 380 $см^{-1}$. При координации ДМСО через атом кислорода она смещается в низкочастотную область (350—300 $см^{-1}$) по сравнению со спектром свободного ДМСО. В случае S-координации спектр в этой области в большей или меньшей степени совпадает со спектром свободного лиганда. Таким образом, наличие в ИК-спектре ДМСО-комплексов полосы в области 370—390 $см^{-1}$ свидетельствует об S-координации ДМСО; отсутствие полосы в этой области является аргументом за O-координацию. Идентификация полосы ν^s_{CSO} в области 350—300 $см^{-1}$ часто имеет дискуссионный характер и не всегда может быть проведена однозначно. Поэтому Коновалов и Погарева предлагают судить о способе координации ДМСО по наличию или отсутствию полосы в области 370—390 $см^{-1}$.

Органические сульфоксиды — амбидентатные лиганды. По классификации Р. Пирсона, сульфокислоты являются одновре-

менно жесткими и мягкими основаниями: атом серы в них обеспечивает свойства мягкого, а атом кислорода — жесткого основания. В соответствии с этим при взаимодействии с мягкими кислотами, которыми являются в первую очередь соли платиновых металлов, сульфоксиды должны проявлять свойства мягких оснований, т. е. реагировать по атому серы. При взаимодействии же с жесткими кислотами они должны прежде всего проявлять свойства жестких оснований — реагировать по атому кислорода. Имеющиеся экспериментальные данные хорошо согласуются с этим предположением. Платиновые металлы прежде всего координируют сульфоксиды через атом серы. После того как стерические препятствия не позволяют дальнейшее присоединение молекул сульфоксидов через атом серы, происходит их координация через атом кислорода. Большинство ионов металлов являются жесткими кислотами и в соответствии с этим координируют сульфоксиды через атом кислорода.

Оливейра с сотрудниками [2] обнаружили в водном растворе комплексов $[Co(NH_3)_5ДМСО]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)(CN)_5]^{3-}$ интермедиат мостикового типа

$$\left[(NH_3)_5Co{-}O{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{S}}{-}Fe(CN)_5\right]^{-},$$

в котором молекула ДМСО связана с Co(III) посредством атома кислорода, а с Fe(II) — атома серы.

Индийские химики установили [3], что ДМСО способен депротонироваться и образовывать σ-связь с центральным ионом посредством атома углерода типа $M{-}CH_2S(O)CH_3$. Они синтезировали комплекс осмия(II) $[Os(ДМСО)_4\{\sigma\text{-}CH_2S(O)CH_3\}_2]$ путем растворения $OsCl_3 \cdot 3H_2O$ или $(NH_4)_2OsCl_6$ в ДМСО при барботировании через раствор водорода и нагревании системы в течение 40—50 ч при 50 °C.

Таким образом, кроме координации ДМСО посредством атома кислорода или серы возможна его координация одновременно по атому кислорода и серы (мостиковое расположение ДМСО), а также через атом углерода депротонированной метильной группы.

В заключение приведем расчетные данные по эффективным зарядам на атомах серы и заселенности ее 3*d*-атомных орбиталей, полученные полуэмпирическим методом ППДП со специально отработанной для серосодержащих соединений системой параметров:

	q_S	P_{dd}
H_2S	+0,06	0,15
$(CH_3)_2S$	+0,01	0,38
$(CH_3)_2SO$	+0,61	0,71
CH_3S^-	—0,76	0,17

Результаты рентгеноспектральных исследований свидетельствуют о том, что эффективный заряд на сере в органических

сульфидах близок к нулю, а в сульфоксидах равен 0,5—0,7. Это хорошо согласуется с результатами расчетов.

Из данных об эффективных зарядах на атомах серы следует заключение о том, что донорная способность ДМСО несколько меньше, чем диметилсульфида. К тому же у ДМСО имеется лишь одна неподеленная электронная пара, а у диметилсульфида — две. Метилтиолатный лиганд в ряду рассматриваемых должен обладать лучшей σ-донорной способностью, чем ДМСО и диметилсульфид.

Расчетные данные показали, что по характеру неподеленной электронной пары к сульфоксидам довольно близок ион сульфония $S(CH_3)_3^+$. Это позволило В. И. Барановскому сделать вывод, что катион триалкилсульфоний может проявлять свойства лиганда. Недавно были получены комплексы марганца и хрома

$$[CpMn(CO)_2(SMe_3)]BF_4; \quad [C_6H_6Cr(CO)_2(SMe_3)]OSO_2F,$$

содержащие внутрисферный сульфонийкатион, а также соединение рутения $[Ru(NH_3)_5SMe_3](PF_6)_3$. Вероятно, работы в этом направлении могут привести к важным результатам.

14.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ ВНУТРИСФЕРНЫХ ТИОЭФИРОВ

Окислением тиоэфиров азотной кислотой или пероксидом водорода получают соответствующие сульфоксиды:

$$R_2S \xrightarrow{[O]} R_2SO.$$

Возможно использование и других окислителей, причем при их избытке реакция протекает до образования сульфонов:

$$R_2SO \xrightarrow{[O]} R_2SO_2.$$

Несмотря на то, что окисление свободных тиоэфиров протекает сравнительно легко, в литературе крайне мало сведений о превращении в сульфоксиды координированных тиоэфиров. Некоторые указания на это были получены еще в 1905 г. Германом. Он установил, что хлорид золота(III) в водном растворе окисляет дибензилсульфид до сульфоксида:

$$AuCl_3 + (PhCH_2)_2S + H_2O \longrightarrow AuCl + (PhCH_2)_2SO + 2HCl.$$

Не исключено, что одной из основных стадий реакции была координация тиоэфира к Au(III), за которой следовало внутрисферное редокспревращение.

Наиболее однозначные результаты получены Таубе с сотрудниками [4]. Они установили, что при действии персульфатом натрия на комплекс $[Ru(NH_3)_5(Me_2S)]^{2+}$ получается смесь соединений $[Ru(NH_3)_5(Me_2S)]^{3+}$ и $[Ru(NH_3)_5(Me_2SO)]^{2+}$, т. е. процесс протекает в двух направлениях: окисление центрального иона и окисление тиоэфира до сульфоксида. В сульфоксидном комплексе связь Ru—S сохраняется.

Имеются работы по использованию координационных соединений переходных металлов в качестве катализаторов окис-

ления тиоэфиров в сульфоксиды. Например, Рили и Шумет [5] изучили большое число различных комплексов рутения в качестве катализатора окисления диметилсульфида до диметилсульфоксида. Одним из наиболее активных катализаторов оказался *цис*-[Ru(ДМСО)$_4$Cl$_2$]. Однако в тех же условиях комплекс [Ru(Me$_2$S)$_3$Cl$_3$] совершенно не проявлял каталитической активности. Вероятно, роль катализатора сводилась не к активации посредством координации молекулы тиоэфира, а к активации молекулы кислорода.

В лаборатории автора предпринимались многочисленные попытки превратить координированные тиоэфиры в сульфоксиды, но все они были безуспешны.

Таким образом, можно сделать заключение, что координация молекулы тиоэфира резко снижает ее активность по отношению к взаимодействию с окислителями.

Сравнительно легко осуществляется деалкилирование координированных тиоэфирных групп с превращением их в тиолатные. Так, С. Ливингстон с сотрудниками установили, что при взаимодействии Na[AuCl$_4$] с 8-метилхинолином в ацетоне образуется комплекс с депротонированным меркаптохинолином неэлектрического типа:

Na[AuCl$_4$] + (8-SMe-хинолин) ⟶ [Au (8-SH-хинолин)$_2$ Cl$_2$] + MeCl + NaCl.

Таким образом, в процессе реакции произошло деметилирование лиганда.

Этой же группой химиков показано, что при кипячении с обратным холодильником в течение 2 ч в ДМФА комплексов палладия(II) [Pd(NH$_2$—SMe*)Cl$_2$] и платины(II) [Pt(NH$_2$—SMe)$_2$][PtCl$_4$] происходит деметилирование органического лиганда с образованием димерных комплексов типа [M$_2$(NH$_2$—S)$_2$Cl$_2$]. Реакцию можно выразить следующим уравнением:

2 [Pd(H$_2$N⌒S(Me))Cl$_2$] ⟶ [Pd$_2$(H$_2$N⌒S)$_2$Cl$_2$] + 2 MeCl.

Вероятно, платиновое двухкомплексное соединение в соответствии с правилом Чугаева [6] предварительно подвергается превращению

$$[Pt(NH_2—SMe)_2][PtCl_4] \longrightarrow 2[Pt(NH_2—SMe)Cl_2].$$

* NH$_2$—SMe = (2-NH$_2$-C$_6$H$_4$-SMe).

В тех же условиях никелевый комплекс [Ni(NH$_2$—SMe)$_2$I$_2$] не деметилируется.

Аналогично протекают реакции деметилирования фосфинтиоэфирного лиганда MeSC$_6$H$_4$PPh$_2$ в комплексах Pd(II) типа [Pd(MeSC$_6$H$_4$PPh$_2$)X$_2$], где X=SCN$^-$, I$^-$ [7]. Они могут быть описаны следующим уравнением:

[(PPh$_2$, SMe-C$_6$H$_4$)PdX$_2$] $\xrightarrow{X^-}$ [(PPh$_2$, S-C$_6$H$_4$)PdX$_2$]$^-$ + MeX.

Наряду с этим продуктом реакции также получается димерный комплекс типа

[Pd$_2$(μ-SC$_6$H$_4$PPh$_2$)$_2$X$_2$]

Следует отметить, что прием кипячения тиоэфирных комплексов в ДМФА неоднократно использовался различными химиками для превращения тиоэфирных комплексов в тиолатные.

Установлено [8], что процессу деметилирования координированных тиоэфирных групп способствуют амины. Так, А. Бенефиль с сотрудниками показала, что при взаимодействии комплексов [Pd(*o*-MeSC$_6$H$_4$PPh$_2$)Cl$_2$] и [Pd(*o*-MeSC$_6$H$_4$PPh$_2$)$_2$](BF$_4$)$_2$ с бензиламином в ацетонитрильном растворе получаются соответственно комплексные соединения [Pd(μ-SC$_6$H$_4$PPh$_2$-*o*)Cl]$_2$ и [Pd(SC$_6$H$_4$PPh$_2$-o)$_2$]. На примере первого комплекса реакцию схематично можно записать в виде уравнения:

2 [(PPh$_2$, SMe-C$_6$H$_4$)PdCl$_2$] + 2PhCH$_2$NH$_2$ ⟶

⟶ [Pd$_2$(μ-SC$_6$H$_4$PPh$_2$)$_2$Cl$_2$] + 2PhCH$_2\overset{+}{N}$H$_2$Me + 2Cl$^-$.

Эту и подобные реакции можно также рассматривать, как процесс метилирования аминов под действием тиоэфирных комплексов Pd(II).

Протекание реакций деалкилирования внутрисферных тиоэфирных лигандов, вероятно, связано с большей термодинамической устойчивостью тиольных комплексов по сравнению с соответствующими тиоэфирными.

К реакциям деалкилирования тиоэфирной группы с образованием тиолатной близко примыкают реакции гидролиза дисульфидных соединений с разрывом связи S—S. Так, Дойтч с сотрудниками [9] изучили гидролиз комплексов Co(III), содержащих лиганд $NH_2CH_2CH_2S{-}SR$ (R=Me, Et, Bu), и установили, что гидролиз комплекса $[CoEn_2(NH_2CH_2CH_2SSR)]^{3+}$ с разрывом связи S—S дисульфидного лиганда протекает по механизму S_N2 и может быть выражен уравнением:

$$\left[En_2Co\langle S(SR)CH_2CH_2NH_2\rangle\right]^{3+} \xrightarrow{OH^-} \left[En_2Co\langle SCH_2CH_2NH_2\rangle\right]^{2+} + RSOH.$$

Скорость разрыва связи S—S изученных координированных дисульфидных лигандов в 10^{10}—10^{11} раз больше, чем свободных. Вероятно, увеличение скорости обусловлено повышением электрофильности лиганда при координации, а следовательно, и увеличением его склонности к взаимодействию с нуклеофильными реагентами.

14.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ВНУТРИСФЕРНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ

Известно, что в растворах HI, HBr, HCl диметилсульфоксид превращается в диметилсульфид с образованием соответствующего галогена

$$Me_2SO + HX \longrightarrow Me_2S + X_2 + H_2O.$$

В 1968 г. в лаборатории автора было получено указание на то, что при обработке комплекса $[Pt(Me_2SO)_2Cl_2]$ концентрированной HCl происходит деоксигенирование ДМСО и превращение его в диметилсульфид. Одновременно с этим Pt(II) окисляется до Pt(IV):

$$[Pt(Me_2SO)_2Cl_2] + 4HCl \longrightarrow [Pt(Me_2S)_2Cl_4] + Cl_2 + 2H_2O.$$

Реакция идет с образованием побочных продуктов, и комплекс $[Pt(Me_2S)_2Cl_4]$ получается с низким выходом.

Протеканию данной реакции эффективно способствует хлорид олова(II), поскольку он восстанавливает избыток образующегося хлора. В его присутствии комплекс $[Pt(Me_2S)_2Cl_4]$ получается с выходом ~90%. Установлено, что такому же превращению подвергаются диэтилсульфоксид и дипропилсульфоксид в комплексах $[Pt(Et_2SO)_2Cl_2]$ и $[Pt(Pr_2SO)_2Cl_2]$.

Группа итальянских химиков [10] осуществила превращение ДМСО в диметилсульфид в комплексе катионного типа $[PtEn(Me_2SO)Cl]Cl$. Реакция, естественно, также протекала с окислением платины, но в данном случае происходило размыкание этилендиаминового цикла и протонирование свободной аминогруппы. В результате был получен комплекс

$$[Pt(NH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3)(Me_2S)Cl_4]Cl.$$

При небольшом изменении методики синтеза (более медленное упаривание раствора — в течение 2—3 недель) из образующегося солянокислого раствора выделен протонированный комплекс $[Pt(NH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3)Cl_5\cdot H_2O$. В этих условиях диметилсульфид удалился из внутренней сферы.

Как уже было отмечено, при окислении сульфоксидов кислородсодержащими окислителями получаются сульфоны. Их электрон-донорные (лигандные) свойства проявляются лишь за счет атомов кислорода. Обычно считается, что сульфоны практически не проявляют лигандных свойств по отношению к ионам переходных металлов. При окислении внутрисферных сульфоксидов в растворителях, молекулы которых обладают ярко выраженными электрон-донорными свойствами, образующиеся сульфоны замещаются в комплексе на эти молекулы. Такие превращения комплексов Co(III) осуществили Джексон и Саргесон [11]. Они удаляли из внутренней сферы комплексов ДМСО и тетраметиленсульфоксид путем окисления их хлором. Реакция идет очень быстро и заканчивается за несколько минут. В водном растворе эти реакции протекают по схеме:

$$[CoEn_2(DMCO)X]^{n+} \xrightarrow[H_2O]{Cl_2} [CoEn_2(H_2O)X]^{n+},$$

где $X = Cl^-$, H_2O, ДМСО.

Исследователи не идентифицировали экспериментально продукты окисления сульфоксидов, но для ДМСО рассматривают две возможности: $(CH_3)_2SO_2$ и $(CH_3)_2S(O)Cl^+$.

При действии хлором на ДМСО-комплексы платины(II) типа $[PtA(ДМСО)Cl_2]$, где A — аммиак, пиперидин, пиридин, в хлороформе происходит лишь окисление Pt(II) до Pt(IV) с образованием комплексов $[PtA(ДМСО)Cl_4]$. Удаления из образующихся комплексов ДМСО не происходит. Может быть две причины сохранения во внутренней сфере молекул ДМСО: 1) хлороформ по сравнению с водой понижает окислительный потенциал хлора; 2) поскольку в комплексах платины ДМСО координирован через атом серы, последний оказывается относительно хорошо защищенным от окисления.

Глава 15

ТИОМОЧЕВИННЫЕ И ТИОАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

15.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИОМОЧЕВИННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА ТИОАМИДОВ

В 1966 г. Бойенс и Хербштейн [1] предложили классификацию тиомочевинных соединений. По их мнению, многообразные тиомочевинные соединения можно разделить на три класса: соединения включения (клатраты); ионные комплексы; координационные соединения. В соединениях включения молекулы «гостей» входят в полости кристаллической решетки тиомочевины без образования новых химических связей. Одно из условий существования соединений включения — соответствие размера внедряющейся молекулы размеру полости в кристалле тиомочевины. Важно отметить, что в тиомочевинных соединениях включения в качестве молекул-«гостей» иногда выступают комплексные соединения металлов.

Среди ионных соединений большое число принадлежит галогенидам щелочных металлов. Соединения с одновалентными катионами типа MX в ионных соединениях, как правило, имеют состав $MX \cdot 4Thio$. В случае двухвалентных катионов типа MX_2 состав ионных соединений $MX_2 \cdot 6Thio$, а в случае солей одновалентных катионов и двухвалентных анионов $M_2Y \cdot 8Thio$.

Строение ионных соединений можно рассмотреть на примере $TlNO_3 \cdot 4Thio$. В его кристаллической решетке каждый катион таллия находится в центре слегка искаженного куба. В вершинах куба локализованы атомы серы молекул тиомочевины. Нитратный ион отделен от иона таллия(I) молекулой тиомочевины, которая выполняет роль своеобразного мостика. Он находится в полости, «стенки» которой построены из групп $C(NH_2)_2$ молекул тиомочевины. В пространстве ионы таллия и нитратные ионы образуют столбики. Среднее расстояние Tl—Tl равно 0,41 нм. Нитратные анионы образуют водородные связи с амидными группами.

Обычная методика ИК-спектроскопического исследования тиомочевинных комплексов сводится к сравнению спектра комплекса со спектром свободной тиомочевины. Важно отметить, что для записи спектров образцы часто готовят прессованием в таблетки с KBr. Из литературных данных следует, что бромид калия образует с тиомочевиной ионное соединение $KBr \cdot 4Thio$. Поэтому исследователи сравнивают ИК-спектр комплекса не со спектром свободной тиомочевины, а со спектром ее соединения с бромидом калия. Вероятно, подготовка образцов путем прессования с KBr малоприемлема для изучения способа координации к иону металла тиомочевины, а возможно, и ее N- и N,N′-замещенных производных.

Как теоретические, так и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для органических лигандов с группой

S=C< характерен избыток электронной плотности на атоме серы и малая заселенность ее 3*d*-АО. В тиомочевине сера имеет несколько неподеленных электронных пар, посредством которых может осуществляться связь этого лиганда с акцептором электронов. При этом следует отметить, что именно наличие у атома серы более одной неподеленной электронной пары дает возможность этому лиганду образовывать как моно-, так и димерные комплексы.

Для тиомочевины и ее производных в рамках метода валентных схем следует рассматривать следующие структуры:

$$\underset{\text{I}}{S{=}C(NR_2)_2} \qquad \underset{\text{II}}{\bar{S}{-}\overset{+}{C}(NR_2)_2} \qquad \underset{\text{IIIa}}{\bar{S}{-}C(NR_2){=}\overset{+}{N}R_2} \qquad \underset{\text{IIIб}}{\bar{S}{-}C({=}\overset{+}{N}R_2)NR_2}$$

При наличии сопряжения в молекуле весьма существенным должен быть вклад структур III. При пирамидальном ближайшем окружении атомов азота (непланарные структуры) вклад III должен уменьшаться, а I — относительно увеличиваться, что приводит к увеличению кратности связи S—C и уменьшению кратности связей C—N. Далее, для планарных систем эффект сопряжения и, следовательно, вклад структур III в полную волновую функцию приводит к тому, что заселенность π-орбиталей атомов азота будет меньше двух. В неплоских же молекулах следует ожидать присутствия неподеленной пары на атоме азота (аналогичной неподеленной электронной паре в молекуле аммиака). Результаты проведенных в нашей лаборатории расчетов электронной структуры тиомочевины и некоторых ее производных полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении ППДП находятся в полном согласии с этими качественными соображениями.

Из анализа структуры неподеленных электронных пар атома серы следует, что координация тиомочевины и ее производных наиболее вероятна через атом серы с образованием донорно-акцепторной связи за счет $3p_{\pi}$-орбитали серы. Таким образом, очевидно, наиболее выгодна координация этого лиганда в комплексных соединениях под углом к плоскости остального фрагмента близким к 90°. Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурных исследований тиомочевинных комплексов ряда переходных металлов, согласно которым указанный угол составляет около 110°.

Обсудим кратко возможность дополнительной координации этого лиганда через атом азота. Неподеленная электронная па-

ра азота вовлечена в систему сопряженных связей молекулы, что приводит к заметному уменьшению ее заселенности. Этот эффект, а также чисто геометрические факторы (плоское окружение атома азота) препятствуют образованию донорно-акцепторных связей за счет $2p_{\pi}$-орбиталей азота. Инертность атома азота тиомочевины с точки зрения участия в координации согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Длина связи S—C составляет около 0,171 нм. В неплоских производных тиомочевины (например, тетраметилтиомочевине) связь S—C должна быть короче, чем в тиомочевине. Этот вывод противоречит данным некоторых рентгеноструктурных исследований тетраметилтиомочевины, но представляется более реальным из анализа валентных схем (увеличение вклада структуры I в непланарных системах) и результатов проведенного нами расчета электронной структуры этих молекул. К тому же, такие представления согласуются с рентгеноструктурными данными другой несопряженной системы — аллилтиомочевины, в которой отмечено уменьшение длины связи S—C по сравнению с тиомочевиной.

Проведенные в лаборатории автора расчеты электронной структуры тиомочевинного комплекса Pt(II) показали наличие сильнолокализованной донорно-акцепторной связи платина — тиомочевина со значительным переносом электронной плотности с этого лиганда на металл, составляющей около 0,36 ед. заряда. Дативный перенос электронной плотности с металла на лиганд составляет только 0,15 ед. заряда. Координация тиомочевины к металлу вызывает перераспределение электронной плотности внутри самого лиганда: связи S—C упрочняются, а C—N — ослабляются. Эти данные, полученные из расчета электронной структуры тиомочевины в свободном состоянии и при ее координации к Pt(II), согласуются с данными ИК-спектров указанных соединений.

В двухъядерных комплексах платины с мостиковой тиомочевиной характер связей металл — лиганд в общем такой же, как в моноядерных. Каждая неподеленная пара на эквивалентной гибридной орбитали лиганда образует практически независимую, достаточно локализованную σ-связь с одним из атомов металла. Перенос электронной плотности $L \longrightarrow M$ по каждой из σ-связей немного меньше, чем в моноядерном соединении, однако суммарный перенос заряда $L \longrightarrow M$ увеличивается почти вдвое, что создает условия для усиления переноса электронной плотности $M \longrightarrow L$ и заметного упрочнения дативных связей. Это приводит к закреплению мостикового лиганда в целом и усилению взаимодействия концевых донорных лигандов с металлом.

Судя по литературным данным, подавляющее большинство авторов приходит к заключению, что тиомочевина координируется всегда через атом серы, хотя имеются отдельные работы, в которых предполагается ее координация посредством

атома азота. Существует также мнение, что в некоторых случаях тиомочевина проявляет бидентатность, координируясь к иону металла как атомом серы, так и атомом азота. Противоречивые мнения основаны, как правило, на данных ИК-спектроскопии. Однако этот метод не может дать однозначной информации о способе координации тиомочевины.

Ямагучи с сотрудниками [2] провели расчет нормальных колебаний обычной и дейтерированной тиомочевины. Одним из основных результатов расчета явился вывод об отсутствии характеристичных валентных колебаний связи C—S. Авторы работы [2] считают, что связь C—S вносит вклад в полосы с частотами 1417, 1083, 730 и 668 $см^{-1}$. Ю. Я. Харитонов показал, что тиомочевина не имеет колебаний, которые по форме были бы в основном валентными колебаниями связей C—S или C—N. Расчет нормальных колебаний не только тиомочевины и ее дейтероаналога, но и ^{15}N и ^{18}O-аналогов и анализ ИК-спектров большого числа родственных лигандов: тиомочевины, селеномочевины, тиоамидов и селеноамидов — подтвердили выводы относительно нехарактеристичности валентных колебаний связей CS и CN. В частности, К. Иенсен пришел к заключению об отсутствии вклада колебаний связи CS в полосу около 1083 $см^{-1}$. Полоса же 633 $см^{-1}$ отнесена им к чистому валентному колебанию связи CS, хотя не исключалась полностью возможность его взаимодействия с валентными колебаниями связи NH. По мнению Харитонова, полоса 635 $см^{-1}$ соответствует колебаниям групп CS, NCN, NCS или неплоскостному колебанию $\delta(SCN_2)$.

Важную информацию об электрон-донорном атоме в тиомочевинных комплексах дает рентгеноэлектронная спектроскопия [3, 4]. В случае координации тиомочевины или ее *N*- и *N,N'*-замещенных увеличивается энергия $2p$-электрона атома серы. Для свободной тиомочевины энергия S_{2p}-электрона составляет 162,3 эВ, а для тиомочевинных комплексов она увеличивается на 0,1—0,9 эВ в зависимости от природы металла и радикалов при атомах азота. При координации через атом серы энергия связи электронов атома азота увеличивается лишь незначительно.

Рентгеноэлектронные исследования большого числа комплексов различных металлов с тиомочевиной и *N,N'*-дифенилтиомочевиной показали, что во всех случаях координация этих лигандов осуществляется за счет атома серы. Однако исходя из данных рентгеноэлектронной спектроскопии, невозможно установить, является ли тиомочевинный лиганд мостиковым или концевым.

Наиболее надежную информацию о способе координации тиоамидных лигандов дает метод рентгеноструктурного анализа. В литературе накоплен довольно большой материал по исследованию структур различных тиомочевинных комплексов как *d*-, так и *p*-элементов. Важно отметить, что во всех изученных случаях координация тиомочевины и ее *N*- и *N,N'*-производных

осуществляется через атом серы. Такой способ координации тиоамидных лигандов не зависит ни от природы иона металла, ни от состава и строения комплекса. Рентгеноструктурные исследования показали, что нередки случаи, когда тиомочевина образует мостиковые связи типа M—S—M.

15.2. ВНУТРИСФЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КООРДИНИРОВАННЫХ ТИОАМИДНЫХ ЛИГАНДОВ

Известно, что растворы тиомочевинных комплексов платины и ее спутников при нагревании разлагаются с выделением сульфидов соответствующих металлов. На этом основаны некоторые гравиметрические методы определения платиновых металлов. Выделение сульфидов в свое время рассматривалось как одно из доказательств координации тиомочевины через атом серы. Гидролиз тиомочевины во внутренней сфере комплекса должен ускоряться вследствие смещения электронной плотности к металлу:

$$\left[M \longleftarrow S{=}C(NH_2)_2\right]^{2+} + OH^- \longrightarrow \left[M \leftarrow S{-}C(NH_2)_2(OH)\right]^{+};$$

$$\left[M \leftarrow S{-}C(NH_2)_2(OH)\right]^{+} + OH^- \longrightarrow MS + O{=}C(NH_2)_2 + H_2O.$$

Наряду с мочевиной, приведенной на схеме, возможно также образование цианамида как продукта гидролиза координированной тиомочевины.

Во внутренней сфере платины(II) тиомочевина при гидролизе в мягких условиях превращается не в PtS, а в растворимый комплекс с гидросульфидным мостиком $K_3[Pt_2(\mu\text{-}SH)Cl_6]$.

При нагревании растворов платиновых или палладиевых солей с тиоформамидом $HCSNH_2$ образуются сульфиды платины и палладия. При нагревании раствора тиоацетамида с солями платины, палладия, родия, иридия, рутения и осмия выпадают сульфиды этих металлов. Считается, что комплексы этих металлов с тиоацетамидом менее прочны, чем с тиомочевиной, и легче разлагаются с выделением сульфидов. Ф. Кашпарек и И. Моллин, сравнивая поведение тиоацетамида и тиобензамида в присутствии катионов тяжелых металлов в кислой среде, отмечали, что тиобензамид значительно труднее разлагается с образованием сульфидов металлов, чем тиоацетамид.

В. В. Сибирская и Ю. Н. Кукушкин установили, что если нагревать смоченные водой тиобензамидные комплексы $[Pt(Tba)_4]Cl_2$ и $[Pt(Tba)_2Cl_2]$ или вливать раствор тиобензамида в горячий слегка подкисленный раствор $K_2[PtCl_4]$, то продуктами реакции являются бензонитрил, обнаруженный методом газожидкостной хроматографии, и мостиковый анионный комплекс $K_3[Pt_2(SH)Cl_6]$. При нагревании слегка подкисленных растворов тиоацетамидных комплексов $[Pt(Taa)_4]Cl_2$ и $[Pt(Taa)_2Cl_2]$ в осадке оказывается сульфид платины, а в растворе — уксусная кислота. Ацетонитрил не был обнаружен среди продуктов реакции. Превращение координированных тиоамидов принципиально может протекать по двум следующим направлениям:

$$R{-}C(=S{\rightarrow}Pt^{2+}){-}NH_2 \rightleftarrows R{-}C(SH{\rightarrow}Pt^{2+}){=}NH \overset{-H^+}{\rightleftarrows} R{-}C(S^-{\rightarrow}Pt^{2+}){=}NH \rightleftarrows R{-}C{\equiv}N + PtS + H^+ \quad (I)$$

$$\updownarrow H_2O$$

$$HO{-}CR(SH{\rightarrow}Pt^{2+}){-}NH_2 \rightleftarrows HO{-}CR(S^-{\rightarrow}Pt^{2+}){-}\overset{+}{N}H_3 \overset{-NH_3}{\rightleftarrows} HO{-}\overset{+}{C}R(S^-{\rightarrow}Pt^{2+}) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HO{-}CR(SH{\rightarrow}Pt^{2+}){-}OH \overset{-2H^+}{\rightleftarrows} RCOOH + PtS \quad (II)$$

Поскольку фенильный радикал проявляет отрицательный индуктивный эффект, превращение координированного тиобензамида протекает по направлению I. Метильная группа, наоборот, характеризуется положительным индуктивным эффектом. В этом случае электронная плотность на атоме азота амидной группы должна повышаться, и реакция направляется по пути II. Методом ИК-спектроскопии в этой же работе установлено, что при координации тиобензамида происходит увеличение частот, в которых проявляется колебание $\nu(CN)$, на 117—173 $см^{-1}$. Это может свидетельствовать об увеличении кратности связи CN. В то же время при координации тиоацетамида эти частоты увеличиваются лишь на 21 $см^{-1}$. По-видимому, в случае координации тиоацетамида около Pt(II) существенного увеличения кратности связи CN не происходит. Таким образом, ИК-спектроскопические данные согласуются с предполагаемыми механизмами превращения координированных тиоамидов.

Известны не только *N*- или *N,N'*-, но и *S*-замещенные производные тиоамидных лигандов, например:

$$\left[R'{-}S{-}C(=NR_2)(NR_2)\right]X; \quad \left[R'{-}S{-}C(=NR_2)R'\right]X,$$

где R' — углеводородный радикал; R — водород или углеводородный радикал; $X = Cl^-, Br^-, {}^1/_2SO_4^{2-}$.

Эти производные называются тиурониевыми солями или иминотиоэфирами, а также изотиомочевинами или изотиоамидами. Они имеют те же донорные атомы серы и азота, что и тиомочевина или тиоамиды, однако изучение их комплексообразования

с металлами началось лишь в последние годы. Вероятно, это является одной из причин отсутствия в литературе надежных сведений о выделении комплексных соединений с изотиоамидными лигандами. В результате взаимодействия солей некоторых платиновых металлов с производными изотиомочевины или алкил-(арил)изотиоамидов образуются вещества, характер которых позволяет предполагать промежуточное образование комплексов, как будет показано ниже.

В работах Н. С. Курнакова имеется упоминание о том, что метилдиэтилизотиомочевина $CH_3SC(NHC_2H_5)NC_2H_5$ или триэтилизотиомочевина $C_2H_5SC(NHC_2H_5)NC_2H_5$ в присутствии $K_2[PtCl_4]$ разлагается в растворе с образованием тиолатов $Pt(SCH_3)_2$ или $Pt(SC_2H_5)_2$ соответственно. Ю. Н. Кукушкин и В. В. Сибирская показали, что сульфат метилизотиомочевины $[CH_3SC(NH_2)_2]SO_4$ при взаимодействии с тетрахлороплатинитом калия гидролизуется с образованием метилтиола и цианамида. Известно, что изотиомочевины при взаимодействии со щелочами подвергаются гидролитическому расщеплению с образованием соответствующих тиолов и цианамида. Изучение скорости этого процесса в зависимости от характера среды показало, что в водном растворе в отсутствие щелочи скорость гидролиза изотиомочевины крайне мала. Следовательно, ускорение гидролиза метилизотиомочевины при взаимодействии с $K_2[PtCl_4]$ может быть связано с увеличением электрофильного характера атома углерода во внутренней сфере комплекса при координации через атом серы. Протекающие при этом реакции могут быть изображены следующими схематическими уравнениями:

$$CH_3{-}SC(NH_2)NH + [PtCl_4]^{2-} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} \left[Cl_3Pt \longleftarrow \underset{CH_3}{\overset{H_2O}{S}}{-}C\begin{matrix} {=}NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \right]^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [Pt(SCH_3)Cl_3]^{2-} + HO{-}C\begin{matrix} {=}NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H^+$$

$$\downarrow [PtCl_4]^{2-} \qquad\qquad \downarrow -H_2O$$

$$[Pt_2(SCH_3)Cl_5]^{2-} + 2Cl^- \qquad\qquad H_2N{-}C{\equiv}N$$

$$[Pt_2(SCH_3)Cl_5]^{2-} + 2H_2CN_2 \longrightarrow [Pt_2(SCH_3)(H_2CN_2)_2Cl_3] + 2Cl^-.$$

Таким образом, синтезировать комплексное соединение Pt(II) с метилизотиомочевиной не удалось. Выделенными продуктами реакции оказались комплексы с метилтиолом и цианамидом.

Превращение тиомочевины в цианамид недавно было осуществлено химиками ФРГ [5]. Они изучали ее взаимодействие с комплексом $[CuL(H_2O)_2]^{2+}$, где L=*N*, *N'*, *N''*-триметил-1,4,6-триазациклононан, в метаноле и выделили мостиковый комплекс катионного типа с депротонированным цианамидом $[Cu_2L_2(\mu\text{-}HNCN)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Одним из продуктов была элементарная сера. По существу, под действием данного комплекса меди (II) осуществлена десульфуризация тиомочевины в соответствии с уравнением

$$(H_2N)_2C{=}S + 2Cu^{II} \longrightarrow H_2N{-}C{\equiv}N + {}^1/_8S_8 + 2Cu^I + 2H^+.$$

Отношение солянокислой аллилизотиомочевины к $K_2[PtCl_4]$ изучено в лаборатории автора. При сливании слегка подкисленного раствора $K_2[PtCl_4]$ и аллилизотиомочевины в молярном соотношении 1 : 0,5 получаются изопропиловый спирт и комплекс с тиомочевиной $[Pt(Thio)Cl_2]_2$. Комплекс Pt(II) с аллилизотиомочевиной также получить не удалось. Контрольный опыт показал, что в отсутствие хлороплатинита калия аллилизотиомочевина не испытывает превращений с образованием изопропилового спирта. По-видимому, при координации лиганда через серу в результате смещения электронной плотности атом углерода C* оказывается наиболее электрофильным центром в молекуле:

$$H_2C{=}CH{-}\overset{*}{C}H_2{-}\underset{\downarrow Pt}{S}{-}C\begin{matrix} {=}NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

Вследствие увеличения электрофильности атома углерода, вероятно, происходит гетеролитический разрыв связи C—S с образованием ионов

$$[H_2C{=}CH{-}CH_2]^+ \text{ и } \left[:S{-}C\begin{matrix} {=}NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \right]^-.$$

Затем происходит многостадийный окислительно-восстановительный процесс с участием воды, в результате которого образуются изопропиловый спирт и комплекс $[Pt(Thio)Cl_2]_2$. Было сделано предположение, что промежуточным продуктом реакции является формамидиндисульфид. Он окисляет Pt(II) и восстанавливается в тиомочевину:

$$3Pt(II) + 4Cl^- + \left[\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ H_2N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C{-}S{-}S{-}C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \right]^{2+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Pt(IV) + [Pt(Thio)Cl_2]_2.$$

Для доказательства этого предположения было проведено специальное исследование данной реакции. Было установлено, что при сливании растворов формамидиндисульфида и слегка подкисленного хлороплатинита калия при молярном соотношении 0,4 : 1 действительно образуется комплекс $[Pt(Thio)Cl_2]_2$, идентичный по свойствам полученному ранее в реакции $K_2[PtCl_4]$ с тиомочевиной.

Известно, что равновесие

$$\left[\begin{matrix}H_2N \\ H_2N\end{matrix}\!\!>C{-}S{-}S{-}C\!<\!\!\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}\right]^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2SC(NH_2)_2$$

устанавливается быстро и легко смещается. Окислительно-восстановительный потенциал выражается уравнением $E = 0{,}42 + 0{,}03\lg([a_{S-S}]/[a_{Thio}]^2)$. В литературе не приводится значение потенциала для комплекса с тиомочевиной. Судя по величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E^0_{(S-S)/Thio}$ (0,420 В) и $E^0_{[PtCl_6]^{2-}/[PtCl_4]^{2-}}$ (0,758 В), окисление Pt(II) формамидиндисульфидом не будет происходить. Однако протеканию этого процесса должно способствовать связывание тиомочевины в комплекс $[Pt(Thio)Cl_2]_2$. В результате, по-видимому, становится возможным протекание реакции окисления формамидиндисульфидом хлороплатинита в хлороплатинат.

Присутствие Pt(IV) в растворе подтверждается характерной качественной реакцией с нитратом цезия. При стехиометрическом соотношении хлороплатинита калия и формамидиндисульфида удается выделить 93,5% хлороплатината цезия $Cs_2[PtCl_6]$.

Образование формамидиндисульфидов из тиомочевины и ее производных при окислении ионами металлов — явление довольно распространенное. Весьма вероятно, что многие такие реакции протекают внутрисферно, но поскольку формамидиндисульфиды практически не обладают лигандными свойствами, то они покидают внутреннюю сферу комплексов. На высокой склонности тиомочевины образовывать координационные соединения с ионами металлов и на отсутствии такой склонности у формамидиндисульфида основан известный потенциометрический метод определения констант устойчивости тиомочевинных комплексов.

Продуктами реакции солянокислой бензилизотиомочевины $[C_6H_5CH_2{-}SC(NH_2)_2]Cl$ с $K_2[PtCl_4]$ являются толуол и комплекс $[Pt(Thio)Cl_2]_2$ не вполне чистый, но, судя по его ИК-спектру, близкий к соединению такого же состава, полученному из тиомочевины. Кроме того, из раствора может быть выделено еще одно вещество — $K_3[Pt_2(SH)Cl_6]$, являющееся продуктом гидролиза координированной тиомочевины. Контрольный опыт, в котором бензилизотиомочевина нагревалась в таких же условиях, но в отсутствие $K_2[PtCl_4]$, показал, что лиганд не испытывает разложения. Превращение координированной бензилтиомочевины напоминает разложение аллилизотиомочевины. По всей вероятности, механизм обеих реакций одинаков.

Таким образом, согласно имеющимся экспериментальным данным, реакционная способность производных изотиомочевины, координированных к Pt(II), зависит от природы связанного с серой углеводородного радикала. Связь алкильных радикалов с серой сохраняется, и продуктами реакции оказываются платиновые комплексы с алкилмеркаптанами. Бензильный и аллильный радикалы отщепляются от серы с превращением в толуол и изопропиловый спирт. Продуктом этих реакций является один и тот же комплекс с тиомочевиной $[Pt(Thio)Cl_2]_2$. Эти экспериментальные результаты согласуются с различным индуктивным влиянием изученных атомных групп. Последние обладают различной поляризуемостью по сравнению с атомом водорода

$$\underbrace{C_6H_5,\ CH_2{=}CH}_{-I\text{-эффект}}\quad [H]\quad \underbrace{CH_3}_{+I\text{-эффект}}$$

Группы C_6H_5 и $CH_2{=}CH$ притягивают электроны, поэтому их атом углерода, связанный с атомом серы, оказывается самым электрофильным, и происходит разрыв связей C—S. Алкильные группы имеют противоположное по знаку индуктивное влияние, их связь с серой не нарушается. Менее прочной в этом случае является связь атома серы с углеродом, связанным с амидными группами.

При взаимодействии $(NH_4)_2[PdCl_4]$ с бензилизотиомочевиной в слабокислой среде (0,1 моль/л HCl) при комнатной температуре образуется тиолатный комплекс Pd(II). Комплексное соединение Pd(II) с бензилизотиомочевиной не выделено. З. Хаткевич и Г. Шмуклер полагают, что в слабокислом растворе палладий находится в виде $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ и предлагают следующую схему реакции:

$$\left[C_6H_5CH_2S{-}C\!<\!\!\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}\right]^+ + [Pd(H_2O)Cl_3]^- \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix}C_6H_5CH_2S \\ H_2O\end{matrix}\!\!>Pd\!<\!\!\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right]^- + HO{-}C\!<\!\!\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix} + Cl^- + 2H^+;$$

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5CH_2S \\ H_2O\end{matrix}\!\!>Pd\!<\!\!\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right]^- \longrightarrow \left[\begin{matrix}C_6H_5CH_2S \\ H_2O\end{matrix}\!\!>Pd\!<\!\!\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>Pd\!<\!\!\begin{matrix}H_2O \\ SCH_2C_6H_5\end{matrix}\right] + 2Cl^-.$$

Кроме тиолатного комплекса Pd(II) продуктом реакции, вероятно, является мочевина.

Изучая экстракцию платиновых металлов из солянокислых растворов алкилизотиомочевинами $[R{-}SC(NH_2)_2]Cl$ (L·HCl), где R содержит цепочку из 10—16 атомов углерода, Л. М. Гиндин с сотрудниками нашли, что в присутствии толуола, дихлорэтана или изоамилового спирта наряду с соединением $(LH)_2[PdCl_4]$ образуются и полимерные мостиковые соединения Pd(II) со связями Pd—S, не содержащие азота.

Разложение координированного лиганда *N*-амидино-*S*-этилтиомочевины $HN{=}\underset{\displaystyle SC_2H_5}{\underset{|}{C}}{-}NH{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}{-}NH_2\,(L')$ с образованием этилтиолата палладия наблюдали А. Пайганкар и Б. Халдер при

обработке комплекса $[PdL'(H_2O)_2]Cl_2$ щелочью или при сливании растворов лиганда и $K_2[PdCl_4]$ в щелочной среде. В этом случае удалось изолировать комплексное соединение Pd(II) с изотиомочевиной. Однако последняя координирована одновременно через серу изотиомочевины и азот дополнительной амидиновой группировки.

Отношение производных изотиобензамида и изотиоацетамида к Pt(II) изучено В. В. Сибирской и Ю. Н. Кукушкиным. Были взяты лиганды $[R'SC(NH_2)R]Cl$, где $R=CH_3$; $R'=C_2H_5$, C_6H_5 или $R=C_6H_5$; $R'=C_2H_5$. Несмотря на многочисленные попытки подобрать оптимальные условия синтеза, не удалось выделить комплексные соединения при взаимодействии как алифатических, так и ароматических изотиоамидов с тетрахлороплатинитом калия. Во всех случаях образовывались характерные желтые осадки тиолатов $Pt(SR')_2$. Осаждение малорастворимого $Pt(SC_2H_5)_2$ происходило практически мгновенно не только при реакции $[C_2H_5SC(NH_2)CH_3]Cl$ с $K_2[PtCl_4]$, но и с $K[Pt(NH_3)Cl_3]$ или с пиридиновым аналогом этой соли. Этилтиолаты начинали выпадать в осадок при комнатной температуре через 15—20 мин после сливания растворов лигандов $[C_2H_5SC(NH_2)CH_3]Cl$ или $[C_2H_5SC(NH_2)C_6H_5]Cl$ и платиновой соли.

Таким образом, влияние радикалов $R'=C_6H_5$ и C_2H_5, непосредственно связанных с серой, на характер реагирования изотиоамидов с платиновыми солями сравнительно невелико. Влияние же группы CH_3 или C_6H_5, связанной с углеродом, как оказалось, определяет направление процесса. В случае изотиоацетамидов в растворе методом газожидкостной хроматографии была обнаружена уксусная кислота, а ацетонитрил не был найден. Продуктом разложения изотиобензамида оказался бензонитрил. Специально поставленные опыты показали, что в отсутствие платиновой соли изотиобензамид не испытывает разложения с образованием бензонитрила, а гидролиз производных изотиоацетамида с образованием уксусной кислоты протекает только в жестких условиях.

Синтез тиоамидного лиганда во внутренней сфере комплексов некоторых платиновых металлов осуществлен в результате взаимодействия изотиоцианата $R—N=C=S$, где $R=CH_3$, C_6H_5, с фосфингидридными комплексами $[Ru(H)X(CO)(PPh_3)_3]$, $[Ir(H)Cl_2(PPh_3)_3]$, $[Os(H)X(CO)(PPh_3)_3]$ и $[Ru(H)_2(PPh_3)_4]$, где X=Cl, Br. Во внутренней сфере появляется производное тиоформамида $HCSNR^-$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что оно координировано через серу и азот с образованием хелатного цикла

$$M\langle S \cdots CH \cdots NR \rangle$$

Реакции протекают по следующим схемам:

$$[M(H)X(CO)(PPh_3)_3] \xrightarrow{RNCS} [MX(HCSNR)(CO)(PPh_3)_2],$$
M=Ru, Os;

$$[Ru(H)_2(PPh_3)_4] \xrightarrow{2RNCS} [Ru(HCSNR)_2(PPh_3)_2];$$

$$[Ir(H)Cl_2(PPh_3)_3] \xrightarrow{RNCS} [Ir(HCSNR)Cl_2(PPh_3)_2].$$

Продуктами этих реакций, в зависимости от условий, могут быть соединения как *цис*-, так и *транс*-конфигурации, что подтверждено методом ЯМР.

С библиографией на тему данной главы можно ознакомиться по обзорным статьям [6, 7].

Глава 16

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГАЛОГЕНИДНЫХ И ПСЕВДОГАЛОГЕНИДНЫХ ЛИГАНДОВ

Галогенидные ионы имеют четыре неподеленные электронные пары и поэтому при координации к иону металла сохраняют способность к дальнейшему образованию донорно-акцепторных связей. Следствием этого является большое число комплексов различных металлов с галогенидными мостиками. Псевдогалогенидные лиганды CN^-, SCN^-, N_3^- и другие являются амбидентатными, способными образовывать мостиковые связи как за счет одного и того же электрондонорного атома, так и за счет разных атомов.

Галогенидный и псевдогалогенидный мостик может замыкаться между одинаковыми и различными ионами металлов. К концевому галогенидному и псевдогалогенидному лиганду (X) может присоединяться как ион металла, окруженный лигандами, но координационно ненасыщенный (ML_n), так и свободный ион (M'):

$$L_nM—X + ML_n \rightleftarrows L_nM—X—ML_n;$$
$$L_nM—X + M' \rightleftarrows L_nM—X—M'.$$

В книге не будет рассматриваться образование двухкомплексных мостиковых соединений, однако будет уделено внимание соединениям, в которых соли переходных металлов являются лигандами другого иона — комплексообразователя. В данной главе рассмотрен фактический материал, посвященный участию галогенидных и псевдогалогенидных лигандов в различного рода реакциях.

Еще в начале прошлого века А. Вернер и С. М. Иоргенсен установили, что некоторые хлоридные комплексы Co(III) способны взаимодействовать с ионами серебра. Полученные продукты Вернер вначале описывал следующими формулами: $(Co(NH_3)_4Cl_2)SO_4Ag$ или $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]SO_4Ag$. В более поздних работах он записывал их в другом виде, например:

$$\left[\begin{matrix} AgCl \\ Cl \end{matrix} Co(NH_3)_4\right] SO_4.$$

Принципиально возможно взаимодействие внутрисферных галогенидных лигандов (X^-) с теми ионами металлов (M^{n+}), которые образуют прочные связи M^{n+}—X или прочные в данном растворителе комплексы $[MX]^{(n-1)+}$. К числу таких ионов металлов относятся Hg^{2+} и Ag^+.

На пути синтеза комплексов с внутрисферными молекулами AgX имеются определенные трудности. Поскольку галогенидные соединения серебра малорастворимы, то чаще всего их молекулы выходят из внутренней сферы комплекса и образуют свою фазу. Удалению из комплекса способствует ослабление мостиковой связи L_nM—X—M' по сравнению с концевой L_nM—X. Следует отметить, что серебро (I) в соединениях $[L_nM$—XAg] координационно ненасыщенно.

Потенциометрическим методом А. В. Беляевым и Б. В. Птицыным в растворе обнаружен довольно прочный ион $AgRhCl_6^{2-}$. Вероятно, этот комплекс имеет строение $[RhCl_5(ClAg)]^{2+}$.

О существовании в растворе комплексов $[L_nM(XHg)]^{m+}$ и $[L_nM(XHgX)]^{(m-1)+}$, т. е. комплексов с координированными ионами HgX^+ или молекулами HgX_2 судят главным образом на основании косвенных данных. Многочисленными исследованиями установлено, что ионы Hg^{2+} каталитически ускоряют гидролиз галогенидных и псевдогалогенидных комплексов различных металлов. Каталитической активностью также обладают ионы серебра (I), кадмия (II) и таллия (III). Исследования на данную тему были обобщены в обзорной статье [1].

Взаимодействию координированных галогенидных лигандов с ионами металла препятствует их положительный заряд. С этой точки зрения атака галогенидного лиганда ионом HgX^+ должна протекать легче, чем ионом Hg^{2+}. Возможно взаимодействие координированных галогенидных ионов с такими льюисовыми кислотами, как $SnCl_2$, $AlCl_3$ и $BeCl_2$.

Для платиновых металлов чрезвычайно характерны комплексы с тригалогенидными лигандами SnX_3^-, имеющие связь платиновый металл—олово (II). Э. Н. Юрченко с сотрудниками установили, что при взаимодействии $K_3[IrCl_6]$ с муравьиной кислотой и $SnCl_2$ образуется соединение $K[IrCl_4(SnCl_2)]$. Они считают, что это соединение образуется за счет атаки молекулой $SnCl_2$ одного из хлоридных лигандов с образованием лиганда $SnCl_3^-$, связанного с иридием через хлоридный мостик

$$-Ir-Cl-Sn(Cl)(Cl)Cl.$$

Получены комплексы состава $[CpRe(CO)_2Br(BrAlCl_3)]$ и $[CpRe(CO)_2(BrAlCl_3)_2]$ из $[CpRe(CO)_2Br_2]$ и хлорида алюминия. Образование донорно-акцепторной связи бромидного лиганда с $AlCl_3$ приводит к увеличению $\nu(CO)$ на 15—25 $см^{-1}$. Таким образом, по положению этой полосы в спектре можно судить о наличии или отсутствии связи координированного галогенидного лиганда с кислотами Льюиса.

При взаимодействии диметилглиоксиматного комплекса кобальта (III) $H[Co(DH)_2I_2]$ с иодом А. В. Абловым и Н. М. Самусь было получено соединение, которое они рассматривали как аддукт $H[Co(DH)_2I_2]I_2$. Позднее было сделано заключение, что в этом соединении один из внутрисферных иодидных лигандов превращен в тригалогенидный ион и комплекс имеет строение $H[Co(DH)_2I(I_3)]$. Кроме данного комплекса были также синтезированы соединения $K[Co(DH)_2I(I_3)]$, $K[Co(DH)_2(I_3)_2]$ и $K_2[Co(DH)_2NO_2(I_3)]$.

Для галогенидных комплексов некоторых металлов характерны внутримолекулярные окислительно-восстановительные взаимодействия между ионом металла и галогенидным лигандом. Например, комплекс $K_2[PtI_6]$ как в растворе, так и в твердом состоянии в значительной мере превращается в $K_2[PtI_4]$ и I_2. Для палладия аналогичная реакция становится заметной даже с хлоридным комплексом $K_2[PdCl_6]$.

16.2. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННОГО ЦИАНИДНОГО ЛИГАНДА

Как уже было написано во введении, Г. Ф. Буфф впервые изучил взаимодействие $H_4[Fe(CN)_6]$ с HCl в этиловом спирте. Характер превращения был установлен М. Фройндом. Он пришел к заключению, что цианогруппы в ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при взаимодействии со спиртом в присутствии HCl превращаются в иминоэфир муравьиной кислоты. По мнению Фройнда, эта реакция должна быть аналогичной взаимодействию свободной синильной кислоты со спиртом в присутствии хлорида водорода, которая приводит к образованию гидрохлорида иминоэфира муравьиной кислоты:

$$HCN + C_2H_5OH + HCl \longrightarrow \underset{\displaystyle OC_2H_5}{HC}{=}NH\cdot HCl.$$

Таким образом, строение соединения Буффа в привычной для нас форме может быть записано следующим образом:

$$\left[Fe(\underset{\displaystyle OC_2H_5}{HC}{=}NH)_6\right]Cl_2.$$

Кроме этого соединения Фройнд получил соответствующие производные, исходя из метилового, пропилового и амилового спиртов.

Начиная с конца прошлого века химики начали изучать процессы алкилирования внутрисферных цианидных лигандов в комплексах различных металлов. Естественно, что одним из первых объектов в этих исследованиях был ферроцианид железа (II), который получен в 1704 г. и уже был хорошо изучен. Еще в 1888 г. Фройнд показал, что при нагревании $Ag_4[Fe(CN)_6]$ с этилиодидом происходит алкилирование цианидных лигандов и образуется комплекс $[Fe(CNEt)_4(CN)_2]$. К. С. Браунинг повторил опыты Фройнда с небольшими изменениями и также получил этилированное производное иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ряд работ по превращению цианидных лигандов в этом ионе в изонитрильные был выполнен Е. Г. Я. Хартлеем. В качестве алкилирующих реагентов он использовал алкилиодиды и диметилсульфат. Одним из наиболее интересных результатов Хартлея следует считать синтез тетраметилдицианожелеза (II) $[Fe(CNMe)_4(CN)_2]$ в виде двух изомерных форм. Синтез этих изомерных соединений был воспроизведен Ф. Хольцем. Несмотря на то что свойства одного из изомерных соединений не соответствовали описанию Хартлея, существование двух изомерных соединений было признано. С. Глестон объяснил изомерию тетраметилдицианожелеза(II) $[Fe(CNMe)_4(CN)_2]$ с позиции координационной теории, как геометрическую *цис-транс*-изомерию октаэдрических комплексов.

Более поздними исследованиями установлено, что цианидные лиганды в кислоте $H_4[Fe(CN)_6]$ могут алкилироваться и превращаться в изонитрильные под действием диазометана и даже под действием спирта.

Алкилирование цианидного лиганда в ионе $[Co(CN)_6]^{3-}$ было проведено Е. Г. Я. Хартлеем, а также К. Е. Бользером и Л. Б. Ричардсоном. Известно, что Хартлей получил комплекс $[Co(CNMe)_3(CN)_3]$ также в виде двух изомерных форм, а Бользер и Ричардсон синтезировали кислоту $H_2[Co(CNEt)(CN)_5] \times \times H_2O$ и ее серебряную соль. Г. Я. Борроус и Е. Е. Тенар сообщили, что им удалось проэтилировать две цианидные группы в нитропруссидном ионе $[FeNO(CN)_5]^{2-}$ и выделить комплекс $[FeNO(CNEt)_2(CN)_3]$. Алкилирование цианидного лиганда в $Ag_4[Mo(CN)_8]$ осуществил Ф. Хольц. Ему удалось получить комплекс состава $[Mo(CNR)_4(CN)_4] \cdot 2ROH$, где $R = CH_3$, C_2H_5. Хольцем также были сделаны попытки проалкилировать цианидные лиганды в $H_3[Co(CN)_6]$. Однако при этом получались сложные многоядерные соединения, в которых, по мнению Хольца, координированные молекулы изонитрилов все же присутствовали. Методика алкнлирования цианидных комплексов, использованная Хольцем, значительно позже была усовершенствована С. Липпардом с сотрудниками, которые синтезировали комплексы типа $[Mo(CNR)_4(CN)_4]$, где $R = CH_3$, *н*-C_3H_7,

трет-C_4H_9 и $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$. Имеются сообщения об алкилировании цианидных лигандов в вольфрамовых октацианидных комплексах. Так, при действии алкилгалогенидов RX на комплекс $Ag_4[W(CN)_8]$ получено большое число соединений $[W(CNR)_4(CN)_4]$, где $R = CH_3$, C_2H_5, *н*-C_3H_7, изо-C_3H_7, *трет*-C_4H_9. Систематические исследования реакций алкилирования внутрисферных цианидных лигандов проводил В. Гелдт. В частности, он установил, что при взаимодействии $M_4[Fe(CN)_6]$, где M — ион щелочного металла, с бензилбромидом получается изонитрильное соединение $[Fe(CNCH_2Ph)_5(CN)]Br$. С. Эсперас взаимодействием $(AsPh_4)[Au(CN)_2]$ и CH_3I получил комплекс $[Au(CNCH_3)CN]$ и изучил его кристаллическую и молекулярную структуру.

Осуществлено превращение цианидных комплексов Fe(II), Ru(II) и Os(II) типа $[M(CN)_6]^{4-}$ в соединения катионного типа $[M(CNC(CH_3)_2CH_2COCH_3)_6]^{2+}$. Реакция протекает под действием солей оксония $[R_3O]^+BF_4^-$, где $R = C_2H_5$, *н*-C_3H_7, в ацетоне и выражается уравнением

$$[M(CN)_6]^{4-} + 12CH_3COCH_3 + 6[R_3O]BF_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [M\{CNC(CH_3)_2CH_2COCH_3\}_6](BF_4)_2 + 4BF_4^- + 6R_2O + 6ROH.$$

Установлено, что алкилированием солью $[Me_3O]BF_4$ соединений $(н\text{-}Bu_4N)_2[Pt(CN)_4]$ и $[Pt(PPh_3)_2(CN)_2]$ получаются $[Pt(CNMe)_4](BF_4)_2$ и $[Pt(PPh_3)_2(CNMe)_2](BF_4)_2$. Интересно, что осуществлена обратная реакция деалкилирования изонитрилов с образованием соответствующих цианидных комплексов. Деалкилирование проводили простым кипячением комплексов в гептане или бензоле.

Осуществлено метилирование комплексов посредством $MeOSO_2F$. Установлено, что соединения типа $[ML_2(CN)_2]$, где M = Ni(II), Pd(II), Pt(II); L — третичные фосфины, превращаются в соединения $[ML_2(CNMe)_2]$, а комплексы $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_3[MnNO(CN)_5]$ алкилируются соответственно до $[Fe(CN)(CNMe)_5](SO_3F)$ и $[MnNO(CNMe)_5](SO_3F)_2$.

Напомним, что взаимодействие свободных цианидных ионов с алкилирующими реагентами (алкилгалогенидами, диалкилсульфатом) протекает по реакции

$$2R{-}X + 2CN^- \longrightarrow RCN + RNC + 2X^-.$$

Образуются главным образом нитрилы. Выход изонитрилов не превышает 25%. При алкилировании координированных цианидных лигандов получаются лишь изонитрилы.

Координированный атомом углерода цианидный лиганд проявляет свойства льюисова основания за счет неподеленной электронной пары на атоме азота. В комплексах $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[Ni(CN)_4]$ и $[Fe(Phen)_2(CN)_2]$ во взаимодействие с BF_3 вовлекаются все цианидные лиганды с образованием комплексов $K_4[Fe(CN \cdot BF_3)_6]$, $K_2[Ni(CN \cdot BF_3)_4)]$ и $[Fe(Phen)_2(CN \cdot BF_3)_2]$. При взаимодействии *транс*-$[Fe(CNR)_4(CN)_2]$, где R = Me, Et,

с трифторидом или трихлоридом бора получаются комплексы *транс*-$[Fe(CNR)_4(CN\cdot BX_3)_2]$.

Цианидный лиганд в комплексе $[CpFe(CO)_2(CN)]$ вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с большим числом кислот Льюиса ER_3 (E=Al, Ga; R=Me, Cl) и BX_3 (X=H, F, Cl, Br, Me). Образование цианидным лигандом дополнительной связи приводит к повышению $\nu(CN)$ на 50—80 $см^{-1}$ и повышению $\nu(CO)$ на 15—25 $см^{-1}$.

Л. Е. Манзер с сотрудниками синтезировали соединения

$$\underset{A}{H{-}\overset{PPh_3}{\underset{PPh_3}{Pt}}{-}C{\equiv}N\cdot BR_3;}\qquad \underset{B}{H{-}\overset{PPh_3}{\underset{PPh_3}{Pt}}{-}N{\equiv}C\cdot BR_3,}$$

где R — алкилы или арилы.

Установлено, что из двух изомерных форм (*A* и *B*) термодинамически более устойчива форма *A*, так как во времени протекает изомеризация *B* в *A*.

Фенантролиновый комплекс $[Fe(Phen)_2(CN)_2]$ и аналогичное дипиридильное соединение протонируются в сильнокислых растворах. Вначале предполагали, что протон присоединяется к иону металла. Однако цианидные лиганды в комплексе $[Fe(Phen)_2(CN)_2]$ были подвергнуты метилированию диметилсульфатом и оказалось, что абсорбционные спектры комплекса $[Fe(Phen)_2(CNCH_3)_2]^{2+}$ и комплекса $[Fe(Phen)_2(CN)_2]$ в серной кислоте (12 моль/л) весьма близки. На этом основании сделано заключение, что протонированию подвергаются цианидные лиганды с образованием комплекса $[Fe(Phen)_2(CNH)_2]^{2+}$.

Ф. М. Криан и К. Шуг изучали действие пероксида водорода на комплекс $[Ru(CN)_6]^{3-}$ и пришли к заключению, что происходит окисление одного из цианидных лигандов до CNO^- с образованием комплекса Ru(II) $[Ru(CN)_5(CNO)]^{4-}$ [2]. Они считают, что такой же комплекс образуется при взаимодействии $[Ru(CN)_6]^{3-}$ со щелочью. Реакция может быть описана уравнением:

$$2\,[Ru(CN)_6]^{3-} + 2OH^- \longrightarrow [Ru(CN)_6]^{4-} + [Ru(CN)_5(CNO)]^{4-} + H_2O.$$

Известна реакция, протекающая в обратном направлении:

$$[Pt(PPh_3)_2(CNO)_2] + 2PR_3 \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(CN)_2] + 2R_3PO,$$

где R=Ph, OEt.

Она протекает в хлороформе.

16.3. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННОГО АЗИДНОГО ЛИГАНДА

А. Хайм и Г. Таубе впервые использовали реакцию азидного иона с азотистой кислотой для устранения первого из внутренней сферы комплекса. До их работы было известно, что в свободном состоянии взаимодействие этих реагентов выражается уравнением

$$HN_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O.$$

Стидман изучил механизм данной реакции. Он пришел к заключению (которое из общих соображений высказывалось и ранее), что реакция протекает через промежуточное образование нитрозилазида NON_3. Это соединение неустойчиво и разлагается на азот и полуоксид азота. Считают, что нитрозилазид в комплексе имеет циклическое строение типа $M{-}N{=}N{-}N{=}N{-}O$ (с циклом, замыкающим N и O).

Хайм и Таубе описали изученную ими реакцию последовательными стадиями

$$H^+ + HNO_2 \rightleftharpoons H_2NO_2^+;$$
$$H_2NO_2^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_2O;$$
$$[Co(NH_3)_5N_3]^{2+} + NO^+ \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5N_3NO]^{3+};$$
$$[Co(NH_3)_5N_3NO]^{3+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + N_2 + N_2O.$$

В соответствии с данным механизмом, аналогично азотистой кислоте с азидным ионом должны взаимодействовать нитрозильные соединения типа NO^+A^-. В полном соответствии с этим под действием нитрозильного иона азидный лиганд был устранен из комплекса $[CoEn_2N_3Cl]^+$. Нитрозированием внутрисферного азидного лиганда в соединении $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$ в триметилфосфате посредством $NOBF_4$ был синтезирован комплекс $[Co(NH_3)_5OP(OMe)_3]^{3+}$. Таким образом, способ устранения азидного иона из внутренней сферы комплекса путем его нитрозирования с последующим самопроизвольным разложением начинает входить в препаративную практику координационной химии. Следует отметить, что он был использован и ранее для устранения азидного иона из $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$ в смесях $RCN{-}CH_2Cl_2$ с целью получения нитрильных комплексов типа $[Co(NH_3)_5(NCR)]^{3+}$.

Диоксид азота N_2O_4 часто рассматривают как нитрозилнитрат $NO^+NO_3^-$. В соответствии с этим трактуется реакция типа

$$M{-}N_3 + NO^+NO_3^- \longrightarrow M{-}ONO_2 + N_2 + N_2O.$$

Таким путем при длительном пропускании N_2O_4 через бензольный раствор из комплекса $[Pd(PPh_3)_2(N_3)_2]$ получен продукт $[Pd(PPh_3)_2(NO_3)_2]$.

Образование внутрисферного нитрозилазида с последующим его разложением протекает и при взаимодействии координированного нитрозильного лиганда со свободным азидным ионом.

Саргесон с сотрудниками изучали взаимодействие комплекса $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$ с гидроксильными радикалами и пришли к заключению, что образуется комплекс $[Co(NH_3)_5(NNNOH)]^{2+}$ с относительно стабильным радикалом $NNNOH\cdot$ [3].

Координированный азидный ион способен взаимодействовать с оксидом углерода с образованием изоцианатного иона в соот-

ветствии со схемой

$$M—N_3 + CO \longrightarrow M—NCO + N_2.$$

Это было установлено практически одновременно в двух лабораториях — Дж. П. Коллмана и В. Бекка. Например, при взаимодействии $[Pd(PPh_3)_2(N_3)_2]$ в хлороформе с CO образуется комплекс $[Pd(PPh_3)_2(NCO)_2]$. Бекк сообщил, что это же соединение получается прямым синтезом из $K_2[Pd(NCO)_4]$ и PPh_3. Интересно отметить, что изоцианатные комплексы также получаются и при взаимодействии карбонильных соединений переходных металлов со свободным азидным ионом. Заслуживают внимания также данные о том, что арилазиды реагируют с карбонильными комплексами родия (I) и иридия (I) типа $[MCl(CO)(PPh_3)_2]$ с образованием органических изоцианатов. Пропускание CO через растворы этих комплексов позволяет их регенерировать, в результате чего процесс превращения органических азидов в изоцианаты становится каталитическим.

$$ArN_3 + CO \xrightarrow[{[MCl(CO)(PPh_3)_2]}]{} ArNCO + N_2.$$

Важно, что в отсутствие комплексов оксид углерода практически не взаимодействует с органическими азидами.

Выполнены широкие исследования по получению изоцианатных комплексов Pd(II), Au(I) и (III), Rh(I), Ir(I) из азидных. Реакции проводили в растворе хлороформа при барботировании оксида углерода. Ниже указаны исходные азидокомплексы и продукты реакций их превращения в изоцианатные комплексы:

Исходный азидокомплекс	Продукт реакции
$[PdL_2(N_3)_2]$; L = PPh_3, PBu_3, $P(C_6H_{11})_3$, Py	$[PdL_2(NCO)_2]$
$[Pd(PPh_3)_2(N_3)_2]$	$[Pd(PPh_3)(NCO)_2]_2$
$(AsPh_4)_2[Pd(N_3)_4]$	$(AsPh_4)_2[Pd(NCO)_4]$
$[Pt(PPh_3)_2(N_3)_2]$	$[Pt(PPh_3)_2(NCO)_2]$
$[Rh(PPh_3)_3N_3]$	$[Rh(PPh_3)_2(CO)NCO]$
$[Ir(PPh_3)_2(CO)N_3]$	$[Ir(PPh_3)_2(CO)NCO]$
$(AsPh_4)[Au(N_3)_4]$	$(AsPh_4)[Au(NCO)_4]$
$[Au(PPh_3)N_3]$	$[Au(PPh_3)NCO]$

Считают, что превращение азидного лиганда в изоцианатный происходит в соответствии со схемой

$$Ph_3P—Au—N_3 \xrightarrow{CO} Ph_3P—Au\begin{matrix} N—N_2 \\ \vdots \\ C{=}O \end{matrix} \longrightarrow Ph_3P—Au—NCO + N_2.$$

Свободный азидный ион взаимодействует с органическими нитрилами с образованием тетразолов

$$LiN_3 + R—C{\equiv}N \longrightarrow \text{[цикл: } N{=}N—N^-—N{=}C(R)\text{]}\; Li^+.$$

Координированный азидный ион сохраняет способность к взаимодействию с нитрилами. Например, изучено взаимодействие *транс*-$[Pd(PPh_3)_2(N_3)_2]$ с большим числом различных нитрилов. Реакции протекают в соответствии с уравнением

$$транс\text{-}[Pd(PPh_3)_2(N_3)_2] + 2RCN \longrightarrow транс\text{-}[Pd(PPh_3)_2(N_4CR)_2],$$

где R = CF_3, CH_3, $COCH_3$, $CH_2CO_2CH_3$, C_6H_5, COC_6H_5, *о*-C_6H_4CN, $—CH{=}CH_2$.

В спиртовом растворе HCl или HN_3 из комплекса вытесняется нейтральный тетразол в соответствии с уравнением

$$[Pd(PPh_3)_2(N_4CR)_2] + 2HX \longrightarrow [Pd(PPh_3)_2X_2] + HN_4CR.$$

При взаимодействии комплекса $[Pd(PPh_3)_2X_2]$ с сероуглеродом протекает реакция

$$[Pd(PPh_3)_2(N_3)_2] + CS_2 \longrightarrow \left[Pd(PPh_3)_2\left(\text{цикл: } N{=}N—N—C({=}S)—S\right)_2\right].$$

Этот же комплекс получается в результате взаимодействия с $Na(CS_2N_3)$ и PPh_3 в водно-этанольной среде. Ранее было установлено, что азид натрия при взаимодействии с сероуглеродом образует тиатриазол

$$\text{цикл: } S—C({=}S)—NH—N{=}N—$$

Установлено, что триарилметилазиды образуют с трифенилфосфином устойчивое соединение. Позже был получен кремниевый аналог данного соединения $Ph_3SiN_3 \cdot PPh_3$, а затем подобные соединения для других элементов IV группы периодической системы. Во всех этих соединениях азидная группа проявляет свойства льюисовой кислоты. Наряду с этим, для триарил- и триалкилазидных соединений элементов IV группы были получены аддукты $Ph_3SiN_3 \cdot BBr_3$, $Ph_3GeN_3 \cdot BBr_3$, $Ph_3SnN_3 \cdot BBr_3$, $Me_3SnN_3 \cdot BBr_3$, $Ph_3SiN_3 \cdot SnCl_4$, а также $CH_3N_3 \cdot SbCl_5$ и другие, в которых азидные соединения выступают в роли льюисовых оснований. Пока не ясно, могут ли проявлять координированные азидные ионы в комплексах переходных металлов свойства льюисовых кислот или оснований.

Изучена своеобразная внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция между Ru(III) и азидным ионом. Она протекает в ацетонитриле и выражается уравнением

$$[Ru^{III}(Bipy)_2(N_3)_2]^+ \xrightarrow{CH_3CN} [Ru^{II}(Bipy)_2(CH_3CN)N_3]^+ + {}^3/_2N_2.$$

Азидный ион восстанавливает Ru(III) до Ru(II), превращаясь в молекулярный азот. Освобождающееся координационное место занимается молекулой растворителя.

16.4. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННЫХ ТИОЦИАНАТНОГО И ЦИАНАТНОГО ЛИГАНДОВ

А. Вернер впервые установил, что тиоцианатные лиганды обладают способностью к присоединению ионов серебра (I). Им, в частности, были охарактеризованы комплексные соединения $[AgSCNCo(NH_3)_5](NO_3)_3$ и $[AgSCNCo(NH_3)_4NO_2](NO_3)Cl$. Наряду с ними А. Вернер описал и такие соединения, как $[Ag_2(SCN)CoEn_2NH_3](NO_3)_3$ и $[Ag_2(SCN)CoEn_2Cl](NO_3)_2$. Их строение в настоящее время пока не совсем ясно. Несомненно, что они ждут своих исследователей. Однако комплексы с внутрисферными молекулами AgSCN вполне возможны.

Взаимодействием нитрата серебра с *цис*-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ А. А. Гринберг получил биметаллический комплекс *цис*-$[Pt(NH_3)_2(SCNAg)SCN]NO_3$. Термоаналитические исследования Ю. Н. Кукушкина и С. И. Бахиревой показали, что на кривой ДТА этого комплекса при 134—144 °С имеется характерный экзотермический пик. Соответствующее термическое превращение комплекса протекает без изменения массы и связано с резким переходом окраски от желтой к темно-красной. Получающийся продукт отличается от исходного по растворимости и отношению к иодиду калия и тиомочевине. На основании химических свойств и ИК-спектров было сделано заключение, что термическое превращение связано с полимеризацией комплекса за счет «сшивания» мономеров посредством серебра (I) в соответствии со схемой

$$\begin{array}{c} \quad NH_3 \qquad NO_3^- \qquad NH_3 \qquad NO_3^- \\ -NCS-\overset{|}{\underset{|}{Pt}}-SCN-Ag^+-NCS-\overset{|}{\underset{|}{Pt}}-SCN-Ag^+-. \\ \quad NH_3 \qquad\qquad\qquad NH_3 \end{array}$$

Процессу полимеризации предшествует *цис*$\rightarrow$*транс*-изомеризация мономерного комплекса.

Некоторые тиоцианатные комплексы кобальта (III) типа *цис*-$[CoEn_2(NCSAg)NCS](NO_3)_2$, возможно, образуются уже в процессе синтеза в виде полимеров типа

$$\left[En_2Co \begin{matrix} \diagup NCS-Ag-SCN \diagdown \\ \diagdown NCS-Ag-SCN \diagup \end{matrix} CoEn_2 \right](NO_3)_4.$$

Некоторые указания на это дают ИК-спектры. Термическая обработка данного комплекса и аналогичных ему по составу: $[Co(NH_3)_5(NCSAg)](NO_3)_3$, $[Co(NH_3)_4(NCSAg)NCS](NO_3)_2$ — приводит к разрыву связи тиоцианатного лиганда с кобальтом и выделению из внутренней сферы AgSCN.

Имеются указания на протекание в концентрированной серной кислоте процесса протонирования внутрисферного тиоцианатного лиганда в комплексах $[Co(NH_3)_5NCS](ClO_4)_2$ и *транс*-$[CoEn_2(NCS)_2]ClO_4$. При протонировании цвет растворов

этих комплексов изменяется от красного к желтому. Аналогичное изменение спектра в видимой и ультрафиолетовой области происходит при взаимодействии тиоцианатных групп в этих комплексах с ионами ртути (II).

А. Вернер изучал взаимодействие тиоцианатного лиганда в комплексах Co(III) с дымящей азотной кислотой, хлором и пероксидом водорода. В ряде случаев ему удалось показать, что этот лиганд без разрыва связи Co—N превращается в аммиак. Например, *транс*-$[CoEn_2(NCS)_2]^+$ при взаимодействии с пероксидом водорода превращается в *транс*-$[CoEn_2(NH_3)_2]^{3+}$. Продукты взаимодействия свободного тиоцианатного иона с пероксидом водорода довольно хорошо изучены. Установлено, что при $pH>4$ продуктами реакции являются NH_3 (или NH_4^+), SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и HOCN. В более кислых растворах ($pH<2$) в результате реакции получаются SO_4^{2-}, HCN и в некоторых количествах $S(CN)_2$.

Известно, что аммиак и алифатические амины взаимодействуют с изороданидами с образованием производных тиомочевины:

$$RNCS + R'NH_2 \longrightarrow RNHCSNHR'.$$

Протекание таких реакций во внутренней сфере комплексов описано в гл. 7.

Известно, что тиомочевина может быть получена нагреванием тиоцианата аммония. При 140 °С имеется равновесная смесь тиоцианата аммония и мочевины с 28% содержанием последней. В ряде работ Ю. Г. Сахаровой с сотрудниками показано [4, 5], что при нагревании комплексов редкоземельных элементов состава $LnX_3 \cdot n\mathrm{Thio} \cdot mH_2O$, где $X = CH_3COO^-$, $CH_3CH_2COO^-$, Cl^-, происходит дегидратация и при температуре около 150 °С тиомочевина изомеризуется в роданид аммония.

Следует отметить, что автору не удалось найти в литературе сведений об алкилировании координированных тиоцианатных лигандов.

Как было указано во введении, Л. А. Чугаев осуществил гидролиз внутрисферного цианатного лиганда в комплексе Pt(II). Он ввел ион NCO^- в комплекс *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. При нагревании подкисленного соляной кислотой раствора комплекса $[Pt(NH_3)_2(NCO)Cl]$ цианатный лиганд превращается в карбаминовую кислоту. Вследствие неустойчивости она распадается на CO_2 и NH_3. Последний остается во внутренней сфере комплекса.

Куртизу с сотрудниками удалось выделить комплекс с анионом карбаминовой кислоты $[Rh(NH_3)_5(OCONH_2)](S_2O_6)$ [6]. Он получился в результате гидролиза цианатного лиганда в комплексе $[Rh(NH_3)_5NCO]^{2+}$ с последующим осаждением в твердую фазу при действии $Na_2S_2O_6$.

Гидролиз внутрисферного цианатного иона, при котором образуется координированный аммиак, проведен в комплексе

$[Cr(NH_3)_5NCO]^{2+}$ [7, 8], в диметилглиоксимном соединении $[Co(DH)_2Cl(NCO)]^-$ [9] и α-бензилдиоксимных комплексах типа $[Co(HDf)_2X(NCO)]^-$, где $X = Cl^-$, Br^-, NO_2^- [10], а также в комплексах Ru(III) и Rh(III) $[Ru(NH_3)_5(NCO)]^{2+}$, $[Rh(NH_3)_5(NCO)]^{2+}$ [11].

В современной координационной химии галогенидные и псевдогалогенидные ионы составляют важную группу лигандов. Разнообразным свойствам комплексов с этими лигандами посвящены многие обзорные статьи и монографии. Одной из последних является совместная монография ученых СССР и ГДР [12]. Однако специальных обзоров или разделов в монографиях, посвященных реакционной способности этих лигандов во внутренней сфере координационных соединений, не было.

Из материалов, приведенных в настоящей главе, следует, что превращение внутрисферных псевдогалогенидных лигандов уже в настоящее время является важным способом направленного синтеза координационных соединений. Склонность галогенидных и псевдогалогенидных ионов к образованию малорастворимых солей (например, с ионом Ag^+) или к образованию прочных комплексов (например, с ионом Hg^{2+}) широко используют в препаративной координационной химии. Этим путем химики осуществляют «принудительное» введение в комплексы молекул растворителей [13].

Глава 17

РОЛЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

С конца 1950-х и начала 1960-х годов сначала в лабораторном, а затем и в промышленном масштабе начали интенсивно использовать гомогенные металлокомплексные катализаторы в важных химических процессах. В настоящее время такие катализаторы применяют почти в 20 промышленных процессах. С их помощью в мире ежегодно производят несколько миллионов тонн химических соединений.

Первыми гомогенными катализаторами были кислоты и основания с активными частицами соответственно H_3O^+ и OH^-. Позднее было открыто явление общего кислотного (электрофильного) и основного (нуклеофильного) катализа, в котором в качестве активных частиц использовались кислоты и основания Льюиса.

Важное значение на пути эволюции представлений о гомогенных каталитических реакциях имел катализ под действием ферментов (ферментативный катализ). При помощи физических методов исследования (ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного

анализа и др.) было убедительно показано, что функционирование ферментов хорошо укладывается в рамки представлений о гомогенном катализе.

Своим бурным развитием гомогенный катализ обязан использованию координационных и металлорганических соединений. Часто весьма трудно провести грань между координационными и металлорганическими соединениями. Считается, что молекулы металлорганических соединений непременно содержат связь металл—углерод. Таким образом, к ним относят соединения с σ-связанными алкильными, арильными лигандами, π-связанными этиленовыми и ацетиленовыми лигандами, а также карбонильные и изонитрильные соединения. Как правило, кроме этих лигандов в металлорганических соединениях переходных металлов имеются другие, традиционно характерные для координационных соединений. Поэтому металлорганические соединения переходных металлов во многих случаях с большим основанием можно относить к координационным.

Хорошо известно, что координационные соединения весьма характерны для переходных металлов. Последние обладают рядом важных свойств, среди которых прежде всего необходимо отметить способность образовывать химические связи с лигандами различного типа и разнолигандные комплексы; способность к изменению координационного числа и степени окисления центрального иона. Благодаря этим свойствам комплексы участвуют в химических превращениях, которые можно рассматривать как основные стадии катализа.

В каталитическом процессе протекает серия последовательных реакций, образующих цикл, в котором исходные реагенты превращаются в продукты реакции. Естественно, что катализатор после завершения каталитического цикла остается неизменным. Для определения строения металлокомплексных интермедиатов полезно помнить два правила:

1. Диамагнитные комплексы переходных металлов могут существовать в заметных концентрациях* при умеренных температурах только в том случае, если валентные уровни металла содержат 16 и 18 электронов.

2. Каталитические реакции протекают через элементарные стадии, содержащие интермедиаты только с 16 или 18 валентными электронами. При этом не следует забывать, что пытаться катализировать можно только те реакции, которые вероятны с термодинамической точки зрения.

По сравнению с гетерогенными катализаторами гомогенные металлокомплексные катализаторы более доступны для изучения различными физическими и физико-химическими методами. Для их исследования используют весь арсенал методов, применяемых в координационной химии для изучения строения

* Заметными считаются такие концентрации, которые могут быть зафиксированы экспериментально.

комплексных соединений. Исследование превращений, протекающих на поверхности гетерогенных катализаторов, представляет гораздо большие трудности. В общем, по сравнению с гетерогенным катализом, от гомогенного ожидают более высокой активности и лучшей селективности. Считается, что гомогенный катализ должен обеспечить проведение реакций в более мягких условиях по температуре и давлению. Все это должно привести к экономии сырьевых материалов и энергии, а значит, сделать технологические процессы более рентабельными.

Конечно, у гомогенного катализа имеются недостатки. К ним в первую очередь относятся трудности, связанные с отделением катализатора от продуктов реакции.

В промышленных процессах используют, как правило, много компонентов и потому, с точки зрения координационной химии, они весьма сложны. В них часто участвует несколько лигандов, способных взаимодействовать с каталитически активными координационными соединениями. Например, при гидроформилировании алкенов под действием фосфинкарбонильных катализаторов образуются алкеновые, гидридные, карбонильные и фосфиновые комплексы. Как правило, они смешанные, т. е. содержат несколько из перечисленных лигандов. Участию координационных соединений в гомогенном катализе посвящены многочисленные монографии. Здесь ограничимся лишь указанием на относительно новые издания [1—3].

17.1. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

По объему производимой продукции гидроформилирование — самый крупный гомогенно-каталитический процесс, основанный на использовании комплексов переходных металлов. Уже в конце 1970-х годов этим способом в мире производилось ежегодно более 5 млн. т альдегидов и их производных [4].

Реакция, лежащая в основе процесса гидроформилирования, была открыта Роеленом в 1938 г. [5, 6]. Ее сущность выражается уравнением

$$2RCH{=}CH_2 + 2CO + 2H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO + RCH(CH_3)CHO.$$

Название процесса отражает его формальную трактовку как присоединение формальдегида H—CHO по двойной связи олефинов (алкенов). Раньше этот процесс называли оксосинтезом. «Оксо» является сокращением термина «оксонирование», означающего присоединение кислорода по двойной связи. В настоящее время термин оксосинтез иногда применяют ко всему циклу последовательных стадий технологического процесса получения альдегидов и спиртов из олефинов, CO и H_2. Технологический процесс включает стадии гидроформилирования, разделения продуктов, а иногда и гидрирования альдегидов до спиртов, получения катализатора, выделения его из продуктов реакции и регенерации.

Из общего уравнения процесса гидроформилирования видно, что из несимметричного алкена получаются два изомерных альдегида. Из терминального альдегида получается альдегид нормального и изостроения. Альдегиды нормального строения имеют гораздо больший спрос и находят более широкое применение, чем изостроения. Получающиеся из альдегидов высшие спирты (C_7 и выше) нормального строения, в частности, широко используют в производстве биоразлагаемых моющих веществ и высококачественных пластификаторов. Последние используют в качестве добавок к синтетическим смолам для улучшения их способности формования. Таким образом, соотношение этих изомеров в продукте реакции имеет важное экономическое значение.

Широко используемым сырьем в процессе гидроформилирования является пропилен. Имеются сведения, что из 5 млн. т пропилена, использованного химической индустрией в Европе в 1976 г. в качестве сырья, около 20% пошло на гидроформилирование. В США и капиталистических странах Западной Европы ежегодно с использованием этого процесса получают около 3 млн. т бутаналя. Большая часть его затем превращается в 2-этилгексанол или в *н*-бутиловый спирт.

Процесс гидроформилирования очень сложный. Кроме превращения алкенов в альдегиды, при наличии в системе водорода возможно гидрирование как алкенов, так и образующихся альдегидов.

В современной химической технологии важнейшим показателем эффективности процесса является его селективность, т. е. выход полезной продукции на единицу массы затраченного сырья. Поэтому усилия ученых и технологов направлены на подбор условий процесса и катализаторов для достижения максимально возможного выхода альдегидов. Однако большинство реализованных в промышленном масштабе процессов гидроформилирования нацелены на получение в качестве конечных продуктов спиртов, соответствующих альдегидам. Казалось бы, можно стремиться направить процесс гидроформилирования так, чтобы на одном узле вслед за образованием альдегидов происходило их гидрирование до спиртов. Однако на практике процесс гидрирования, как правило, осуществляют отдельно, с использованием гетерогенных катализаторов. Это связано с тем, что используемые в гидроформилировании катализаторы недостаточно активны в процессе гидрирования альдегидов и процесс идет сравнительно медленно.

Каталитический процесс гидроформилирования сложен и с точки зрения координационной химии. Как видно из глав 3—5, все три реагента: алкен, оксид углерода и водород — способны взаимодействовать с комплексами переходных металлов с образованием разнолигандных соединений. Прежде чем перейти к представлениям о механизме реакции гидроформилирования, следует сказать о наиболее распространенных катализаторах,

используемых в промышленных процессах гидроформилирования.. Можно считать, что таких катализаторов три типа.

1. «Классический» катализатор $Co_2(CO)_8 - HCo(CO)_4$. Он получается из солей Co(II) или мелкодисперсного металлического кобальта в соответствии с уравнениями:

$$2Co^{2+} + 8CO + H_2 \rightleftharpoons Co_2(CO)_8 + 4H^+;$$
$$2Co + 8CO \rightleftharpoons Co_2(CO)_8.$$

На практике металлический кобальт «снимают» с поверхности носителя, имеющего развитую поверхность.

По обоим способам карбонил кобальта получают при высоком давлении газов (~30 МПа).

Довольно надежно установлено, что в процессе гидроформилирования карбонильный комплекс кобальта превращается в гидридокарбонильный по реакции:

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4.$$

Этот гидридокарбонильный комплекс и является каталитически активным.

2. Карбонильный катализатор, модифицированный алкилфосфинами — $HCo(CO)_3PR_3$. Он получается в результате замещения внутрисферного карбонильного лиганда в $HCo(CO)_4$ фосфином при добавлении последнего в систему. Каталитическая активность гидридокарбонилфосфиновых комплексов кобальта близка к активности «классического» карбонильного катализатора, но первые термически более устойчивы, и это позволяет вести процесс при повышенных температурах, а значит, с более высокими скоростями. Кроме того, они дают больший выход продуктов присоединения к концевому атому алкена, т. е. позволяют получать преимущественно альдегиды нормального строения. Однако при использовании модифицированного фосфинами катализатора происходят потери за счет побочных реакций гидрирования исходного сырья — алкенов, а также продуктов реакции — альдегидов.

3. Карбонильные комплексы родия $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$, $[Rh(CO)(PPh_3)_2Cl]$, $[Rh(CO)(PR_3)_2(C_2H_5COO)]$, обладающие высокой каталитической активностью. Их применение (прежде всего первого) позволило снизить давление и практически исключить побочную реакцию гидрирования альдегидов в спирты. Однако в этом случае наблюдается потеря сырья за счет гидрирования алкенов.

Механизм реакции гидроформилирования целесообразно рассмотреть с использованием «классического» катализатора, как наиболее детально изученный.

Об активном участии в реакции гидроформилирования комплекса $HCo(CO)_4$ свидетельствуют факты образования альдегидов при его взаимодействии с алкенами в отсутствие водорода и оксида углерода. Первой стадией каталитического цик-

ла считают диссоциацию гидридокарбонильного комплекса в соответствии с уравнением

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO.$$

Следующей стадией является образование π-комплекса

$$HCo(CO)_3 + RCH{=}CH_2 \rightleftharpoons \underset{\displaystyle HCo(CO)_3}{\overset{\displaystyle RCH{=}CH_2}{\downarrow}}$$

Не исключается, что может также образовываться пентакоординационный π-комплекс $HCo(RCH{=}CH_2)(CO)_4$ из алкена и $HCo(CO)_4$. На описании процесса в виде уравнений это практически не отразится.

Гидридный π-комплекс затем перегруппировывается в σ-алкильный:

$$\underset{\displaystyle HCo(CO)_3}{\overset{\displaystyle RCH{=}CH_2}{\downarrow}} \rightleftharpoons RCH_2CH_2Co(CO)_3.$$

Затем происходит внедрение CO в связь кобальт—углерод с образованием ацильного соединения:

$$RCH_2CH_2Co(CO)_3 + CO \rightleftharpoons RCH_2CH_2COCo(CO)_3.$$

Для образования свободного альдегида необходима стадия взаимодействия ацильного комплекса с водородом

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_3 + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO + HCo(CO)_3$$

или стадия взаимодействия этого комплекса с исходным гидридокарбонильным соединением

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_3 + HCo(CO)_4 \rightleftharpoons RCH_2CH_2CHO + Co_2(CO)_7.$$

Каталитический цикл замыкается по реакциям:

$$HCo(CO)_3 + CO \rightleftharpoons HCo(CO)_4$$

или

$$Co_2(CO)_7 + CO + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4.$$

Считают, что побочная реакция гидрирования альдегидов в процессе гидроформилирования алкенов также протекает через промежуточное образование координационных соединений. Молекула альдегида внедряется в связь металл—водород с образованием промежуточного комплекса типа

$$\begin{matrix} RCH{=}O \\ \vdots \quad\ \vdots \\ H{-}{-}{-}Co(CO)_4 \end{matrix}$$

Далее следует стадия гидрогенолиза по уравнению

$$RCH_2OCo(CO)_4 \xrightarrow{H_2} RCH_2OH + HCo(CO)_4.$$

Замена одного из карбонильных лигандов в $HCo(CO)_4$ на более основный трифенилфосфин должна приводить к увеличению отрицательного заряда на атоме водорода, а следователь-

но, способствовать превращению альдегидов в спирты. Это предположение согласуется с экспериментальными данными.

При осуществлении гомогенно-каталитических процессов важной проблемой является удаление комплексов из продуктов реакции и возвращения металла-катализатора в процесс. От степени извлечения металла сильно зависит себестоимость получаемой продукции.

Кобальтовые катализаторы извлекают из продуктов реакции гидроформилирования путем их перевода в металлический порошок или в соли Co(II). Для извлечения кобальта карбонильные комплексы разрушают нагреванием в отсутствие оксида углерода или при его малых парциальных давлениях. Чтобы предотвратить выделение металлического кобальта на стенках реактора, разложение при нагревании ведут в присутствии инертного носителя с развитой поверхностью. Разложение описывается уравнением

$$2HCo(CO)_4 \xrightarrow[-H_2]{} Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons 2Co + 8CO.$$

При обработке продуктов гидроформилирования водными растворами кислот карбонилы кобальта разрушаются с образованием хорошо растворимых в воде солей Co^{2+}, которые отделяют от органического продукта в виде водного раствора. Для этого обычно используют серную кислоту с добавкой H_2O_2, ускоряющей перевод карбонила кобальта в сульфат. Переводу также способствуют альдегиды. Считается, что H_2O_2 образует с альдегидами гидропероксиды, которые и вызывают разложение карбонилов.

17.2. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

Примерно в то же время, когда Роеленом была открыта реакция гидроформилирования, Реппе [7] установил, что некоторые карбонильные комплексы металлов VIII группы периодической системы способны катализировать реакции карбонилирования алкинов, алкенов, спиртов. Продуктами реакции, в зависимости от вида другого реагента, являются карбоновые кислоты или их производные. В честь первооткрывателя эти реакции иногда называют реакциями Реппе. С литературой о каталитических реакциях превращения оксида углерода можно ознакомиться по монографиям [8, 9].

Карбонилирование алкинов. При взаимодействии ацетилена с оксидом углерода в среде тетрагидрофуран — вода при 150 °С и 3 МПа в присутствии галогенводородных кислот и тетракарбонила никеля в качестве катализатора с высокой селективностью образуется акриловая кислота:

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2{=}CHCOOH.$$

При проведении этой реакции в спиртах образуются соответствующие эфиры акриловой кислоты $CH_2{=}CHCOOR$. Если

вместо ацетилена взят метилацетилен, то основным продуктом является метилметакрилат. Реакция описывается уравнением

$$MeC{\equiv}CH + CO + MeOH \longrightarrow CH_2{=}C(Me)COOMe.$$

Считают, что механизм реакции карбонилирования алкинов включает ряд последовательных стадий. Каталитически активным является гидридокарбонильное соединение никеля(II), которое получается в результате окислительного присоединения галогенводородов HX к $Ni(CO)_4$:

$$Ni(CO)_4 + HX \rightleftharpoons HNiX(CO)_2 + 2CO.$$

Наивысшая скорость карбонилирования наблюдается в случае HI, однако на практике используют HBr, так как она вызывает меньшую коррозию аппаратуры. На следующей стадии образуется π-комплекс:

$$HNiX(CO)_2 + RC{\equiv}CH \rightleftharpoons \underset{HNiX(CO)_2}{\overset{RC\equiv CH}{\downarrow}}.$$

Далее следует перегруппировка гидридного π-комплекса в σ-алкеновое соединение

$$\underset{HNiX(CO)_2}{\overset{RC\equiv CH}{\downarrow}} \rightleftharpoons H_2C{=}CR{-}NiX(CO)_2.$$

За этой стадией следует внедрение CO в связь Ni—C:

$$H_2C{=}CRNiX(CO)_2 \xrightarrow{CO} H_2C{=}\underset{R}{\underset{|}{C}}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}NiX(CO)_2.$$

В результате гидролиза комплекса получается соответствующая кислота и регенерируется гидридный комплекс

$$H_2C{=}\underset{R}{\underset{|}{C}}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}NiX(CO)_2 + H_2O \longrightarrow H_2C{=}CR{-}COOH + HNiX(CO)_2.$$

В присутствии спирта происходит алкоголиз с образованием эфира:

$$H_2C{=}\underset{R}{\underset{|}{C}}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}NiX(CO)_2 + R'OH \longrightarrow H_2C{=}\underset{R}{\underset{|}{C}}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}OR' + HNiX(CO)_2.$$

Производство акриловой кислоты и ее эфиров, в частности метилметакрилата, по этой схеме существует в ряде стран. Основным товарным продуктом, получаемым по этой схеме, является метилметакрилат — важный мономер для производства акриловых полимеров.

К процессу карбонилирования ацетилена весьма близко его метоксикарбоксилирование с образованием диметилмалеата.

Катализирует эту реакцию $PdCl_2$ в присутствии тиомочевины. В общем виде она выражается уравнением

$$HC{\equiv}CH + CO + MeOH \xrightarrow[O_2,\ HCl]{PdCl_2-Thio} MeO_2CCH{=}CHCO_2Me.$$

Считают, что каталитически активным является комплексный катион *транс*-$[Pd(CO)(Thio)_2Cl]^+$. При взаимодействии внутрисферного карбонильного лиганда с метанолом образуется карбоксильный комплекс

$$[Pd(CO)(Thio)_2Cl]^+ + MeOH \rightleftharpoons [Pd(CO_2Me)(Thio)_2Cl] + H^+.$$

Далее образуется пятикоординационный π-комплекс типа

$$[Pd(Thio)_2Cl(CO_2Me)] + HC{\equiv}CH \rightleftharpoons [Pd(Thio)_2Cl(CO_2Me)(HC{\equiv}CH)]$$

Вслед за этим происходит перегруппировка с образованием σ-карбоксиалкенового комплекса:

$$[Pd(Thio)_2Cl(CO_2Me)(HC{\equiv}CH)] \rightleftharpoons [Pd(Thio)_2Cl(CH{=}CHCO_2Me)]$$

Далее следует внедрение CO в связь Pd—C:

$$[Pd(Thio)_2Cl(CH{=}CHCO_2Me)] \overset{CO}{\rightleftharpoons} [Pd(Thio)_2Cl(COCH{=}CHCO_2Me)]$$

При взаимодействии комплекса, образующегося на этой стадии, с метанолом происходит образование диметилмалеата и гидридного комплекса:

$$[Pd(Thio)_2Cl(COCH{=}CHCO_2Me)] + MeOH \longrightarrow [Pd(Thio)_2Cl(H)] +$$

$$+ MeCO_2CH{=}CHCO_2Me.$$

Гидридный комплекс в присутствии небольших количеств кислорода и хлорида водорода превращается в карбонильный по схеме:

$$[HPd(Thio)_2Cl] + {}^1/_2O_2 + CO + HCl \longrightarrow [Pd(CO)(Thio)_2Cl]Cl + H_2O.$$

В результате каталитический цикл оказывается замкнутым.

Карбонилирование алкенов. В условиях близких к условиям гидроформилирования в отсутствие водорода протекают реакции карбонилирования алкенов. При их проведении в присутствии нуклеофильных реагентов (NuH) получаются различные

продукты. В общем виде реакцию можно записать следующим образом:

$$RHC{=}CH_2 + CO + NuH \longrightarrow RCH_2CH_2C(=O)Nu$$

Реакции алкенов с CO в присутствии воды (гидрокарбоксилирование) приводят к образованию кислот в соответствии с уравнением

$$RHC{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow RCH_2CH_2COOH.$$

В определенных условиях карбонилированием можно получить спирты:

$$RHC{=}CH_2 + 3CO + 2H_2O \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2OH + 2CO_2.$$

Такие реакции называют гидроксиметилированием.

Если в качестве нуклеофильного агента используют спирты, то получаются эфиры:

$$RHC{=}CH_2 + CO + R'OH \longrightarrow RCH_2CH_2COOR'.$$

Участие аминов в реакциях карбонилирования приводит к образованию амидов карбоновых кислот:

$$RHC{=}CH_2 + CO + H_2NR' \longrightarrow RCH_2CH_2CONHR'.$$

Все эти реакции относят к реакциям Реппе. Гидроформилирование можно рассматривать как частный случай данных реакций, в которых роль нуклеофильного реагента играет водород

$$RHC{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO.$$

Катализаторами реакций карбонилирования алкенов служат карбонильные комплексы кобальта, родия, железа, рутения, палладия.

Механизм реакций карбонилирования алкенов выявлен не столь детально, как реакций гидроформилирования, однако, судя по всему, по узловым стадиям реакции карбонилирования алкенов довольно близки к реакции гидроформилирования.

Как и реакции гидроформилирования, реакции карбонилирования алкенов в присутствии воды, спиртов и аминов протекают через промежуточное образование ацильных комплексов типа $L_nM{-}C(O)CH_2CH_2R$, получающихся из гидридных комплексов $L_nM{-}H$ по той же схеме, что и в процессе гидроформилирования. Атака нуклеофильными агентами ацильного комплекса приводит к образованию продукта реакции и регенерации гидридного комплекса:

$$L_nM{-}C(O)CH_2CH_2R \xrightarrow{NuH} L_nM{-}H + RCH_2CH_2C(=O)Nu$$

Карбонилированием алкенов C_4—C_{30} в присутствии катализатора $Co_2(CO)_8$ при 160 °C и 4 МПа получают сложные эфиры — важные продукты, используемые в качестве смазок, пла-

стификаторов, поверхностно-активных веществ и добавок в производстве косметики.

Карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты. Важным каталитическим процессом является промышленное производство уксусной кислоты из метанола путем его карбонилирования:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH.$$

Наиболее эффективным катализатором этого процесса в настоящее время считают комплекс родия $[Rh(CO)_2I_2]^-$. Он легко образуется из товарного соединения $RhCl_3$ по реакциям:

$$RhCl_3 + 3CO + H_2O \longrightarrow [Rh(CO)_2Cl_2]^- + CO_2 + 2H^+ + Cl^-;$$

$$[Rh(CO)_2Cl_2]^- + 2I^- \rightleftarrows [Rh(CO)_2I_2]^- + 2Cl^-.$$

В качестве промоторов используют HI, CH_3I или I_2. При давлении всего лишь 3,5 МПа и температуре 180 °C процесс протекает с селективностью более чем 99% по метанолу или 90% по CO.

В прошлом производство уксусной кислоты карбонилированием метанола проводили в присутствии карбонила кобальта. Однако в этом случае процесс необходимо было проводить в гораздо более жестких условиях: при давлении около 60 МПа и температуре 230 °C.

Родиевый катализатор по стоимости во много раз дороже, чем кобальтовый. Однако низкие энергетические затраты при проведении процесса на родиевом катализаторе целиком компенсируют затраты на катализатор и делают его более рентабельным. В настоящее время по технологии с родиевым катализатором в мире производится более 1 млн. т уксусной кислоты в год.

Считают, что механизм процесса сводится к следующему. Под действием HI метанол превращается в метилиодид:

$$CH_3OH + HI \rightleftarrows CH_3I + H_2O.$$

При его взаимодействии с катализатором происходит реакция окислительного присоединения:

$$[Rh^{I}(CO)_2I_2]^- + CH_3I \rightleftarrows [Rh^{III}(CO)_2(CH_3)I_3]^-.$$

Далее следует внедрение CO в связь Rh—CH_3 с образованием ацильного комплекса

$$[Rh^{III}(CO)_2(CH_3)I_3]^- \xrightarrow{CO} [Rh^{III}(CO)_2(COCH_3)I_3]^-,$$

а затем — восстановительное элиминирование с образованием ацетилиодида и регенерацией катализатора:

$$[Rh^{III}(CO)_2(COCH_3)I_3]^- \rightleftarrows [Rh^{I}(CO)_2I_2]^- + CH_3COI.$$

Гидролиз ацетилиодида приводит к образованию уксусной кислоты и иодида водорода:

$$CH_3COI + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + HI.$$

Последний вновь вовлекается в каталитический цикл.

Этот механизм хорошо согласуется с кинетическими данными и представлениями о реакционной способности карбонильных комплексов, изложенными в гл. 5.

Поскольку метанол становится все более важным техническим сырьем, его использование в производстве важного продукта химической индустрии — уксусной кислоты — трудно переоценить.

17.3. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ(II)

Окисление этилена до ацетальдегида в присутствии солей Pd(II) и Cu(II) наряду с гидроформилированием алкенов был одним из первых гомогенно-каталитических процессов, освоенных промышленностью. В настоящее время в мире этим путем получают около 1,5 млн. т ацетальдегида в год.

Как уже указывалось в гл. 2, каталитический способ окисления этилена до ацетальдегида посредством солей Pd(II) был разработан практически в одно и то же время Шмидтом с сотрудниками в ФРГ [10], и также Сыркиным и Моисеевым в СССР [11, 12].

Суммарное уравнение реакции:

$$C_2H_4 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{Pd^{2+},\ Cu^{2+}} CH_3CHO.$$

Впервые технология получения ацетальдегида по этой схеме была освоена фирмой «Wacker Chemie» (ФРГ) и по имени фирмы данный процесс часто называют вакер-процессом.

Каталитический цикл складывается из ряда последовательных стадий. Самые существенные из них две: образование π-комплекса и его внутримолекулярное превращение. В суммарном виде соответствующее уравнение можно записать следующим образом:

$$C_2H_4 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl.$$

Механизм внутримолекулярного превращения этилена различными учеными трактуется по-разному. Однако прежде чем перейти к его обсуждению, напишем следующие стадии процесса, которые связаны с регенерацией катализатора:

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl;$$

$$4CuCl + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O.$$

В присутствии хлоридных ионов $PdCl_2$, конечно, перейдет в комплексный ион $[PdCl_4]^{2-}$. При его взаимодействии с этиленом получается комплекс $[Pd(C_2H_4)Cl_3]^-$. Вследствие высокого трансвлияния этилена один из хлоридных лигандов должен быстро замещаться на молекулу воды по схеме:

$$[Cl,\ Cl,\ Cl\ \text{—Pd—}\ CH_2{=}CH_2]^- + H_2O \rightleftarrows [Cl,\ H_2O,\ Cl\ \text{—Pd—}\ CH_2{=}CH_2] + Cl^-.$$

Склонность координированного этилена к проявлению электрофильных свойств была обсуждена в гл. 4. Ни у кого из ученых не вызывает сомнения, что координированный этилен становится более доступным для атаки такими нуклеофильными реагентами, как OH^- или H_2O (для упрощения будем рассматривать лишь последний нуклеофил). Такая атака должна приводить к образованию гидроксипалладированного комплекса $[Pd(H_2O)Cl_2(CH_2CH_2OH)]^-$. Расхождение ученых во взглядах на механизм в основном сводится к тому, взаимодействует ли координированный этилен со свободным нуклеофильным реагентом в соответствии со схемой

$$[Pd(Cl)(H_2O)(Cl)(CH_2{=}CH_2)] + H_2O \rightleftharpoons [Pd(Cl)(H_2O)(Cl)(CH_2CH_2OH)]^- + H^+.$$

или с внутрисферным нуклеофилом. Для второго случая необходимо, чтобы нуклеофил находился в *цис*-положении к этилену. Однако с учетом правила изомеризации [13] термодинамически должен быть более устойчив *цис*-$[Pd(C_2H_4)(H_2O)Cl_2]$, чем его *транс*-изомер. Иными словами, в растворе должна происходить изомеризация:

$$[Pd(Cl)(H_2O)(Cl)(CH_2{=}CH_2)] \rightleftharpoons [Pd(Cl)(Cl)(OH_2)(CH_2{=}CH_2)].$$

Вслед за этим может происходить внутримолекулярная перегруппировка π-комплекса в β-гидроксиэтилпалладиевое соединение:

$$[Pd(Cl)(Cl)(OH_2)(CH_2{=}CH_2)] \longrightarrow [Pd(Cl)(Cl)(CH_2CH_2OH)]^- + H^+.$$

Свободное координационное место может быть занято хлоридным ионом или (скорее) молекулой воды с образованием $[Pd(H_2O)Cl_2(CH_2CH_2OH)]^-$. Кинетические данные показывают, что лимитирующей стадией является не образование β-гидроксиэтилпалладиевого комплекса, а удаление из внутренней сферы комплекса хлоридного лиганда с образованием трехкоординационного соединения $[Pd(H_2O)Cl(CH_2CH_2OH)]$.

Весьма важный эксперимент для выяснения механизма внутримолекулярного превращения β-гидроксиэтилпалладиевого комплекса в ацетальдегид и палладий(0) был выполнен в тяжелой воде. Установлено, что превращение дейтерированного комплекса $[Pd(D_2O)Cl_2(CH_2CH_2OD)]^-$ в D_2O не приводит

к образованию дейтерированного альдегида. Следовательно, схематично реакция может быть описана уравнением:

$$[Pd(D_2O)Cl_2(CH_2CH_2OD)]^- \longrightarrow CH_3CHO + Pd(O) + D_2O + DCl + Cl^-.$$

Из этого неизбежно следует, что превращение комплекса включает стадию 1,2-переноса водорода с удалением из β-гидроксиэтильного лиганда водорода именно спиртовой группы. Считают, что этот перенос осуществляется в интермедиате

$$\text{H}\cdots\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{HC}}\cdots\text{Pd}(Cl)(Cl),\ \text{HC}-CH_2-\text{Pd}$$

с образованием гидридного комплекса. Общую схему внутримолекулярного превращения записывают следующим образом:

$$[Cl_2(H_2O)PdCH_2CH_2OH]^- \xrightarrow[\text{(медленно)}]{-Cl^-} [Cl(H_2O)Pd(H)(CHOH)(CH_2)] \xrightarrow{\text{быстро}} [Cl(H_2O)Pd(H)\leftarrow(CHOH{=}CH_2)]$$

$$[Cl(H_2O)Pd(H)\leftarrow(CHOH{=}CH_2)] \rightleftharpoons [Cl(H_2O)Pd\cdots CH(OH)\cdots H\cdots CH_2]^{+} \xrightleftharpoons{Cl^-} [Cl_2(H_2O)Pd-CH(CH_3)-O-H]^- \longrightarrow [Cl_2(H_2O)PdH]^- + CH_3CHO$$

$$[Cl_2(H_2O)PdH]^- \longrightarrow Pd^0 + 2Cl^- + H_3O^+$$

При рассмотрении схемы следует помнить, что механизм сложной реакции практически никогда нельзя считать выясненным во всех деталях. Важно иметь в виду и то, что в различных экспериментальных условиях механизм данной реакции может быть различным.

В промышленности используют два варианта технологического процесса окисления этилена до ацетальдегида: с использованием кислорода и воздуха. Вариант с использованием воздуха осуществляется в двух различных реакторах. В первом содержатся $PdCl_2$ и $CuCl_2$. В него подают смесь этилена с воздухом до восстановления основного содержания Cu(II) до Cu(I). Затем раствор передают в другой реактор, где Cu(I) окисляется воздухом в отсутствие этилена. Получающийся ацетальдегид отгоняется из раствора и подвергается дистилляции. Оставшийся раствор вновь направляют в первый реактор. Окисление с использованием кислорода проводят в одну стадию. В этом

случае окисление $Pd(0)$ с помощью $Cu(II)$ и окисление $Cu(I)$ до $Cu(II)$ при большом избытке кислорода происходят одновременно. Процесс осуществляют при температуре кипения водного раствора, при этом непрерывно отгоняют ацетальдегид.

На практике в обоих вариантах концентрация меди в реакторе намного превышает концентрацию палладия. Существует мнение, что $CuCl_2$ также может участвовать в реакции окисления этилена до ацетальдегида.

17.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

В общем объеме производства различных полимерных материалов наибольшая доля падает на полиэтилен и полипропилен. В конце 1970-х годов в капиталистических странах было произведено около 45 млн. т полимерных материалов, при этом производство полиэтилена составило 12,5 млн. т., а полипропилена 3 млн. т. Объем производства полиэтилена в 1,5 раза превысил объем производства синтетического каучука.

В конце 1930-х годов фирмой «Imperial Chemical Industries» (Великобритания) была разработана технология производства полиэтилена с использованием высокого давления (150—300 МПа) при температуре 100—300 °С. Считают, что полимеризация в этих условиях протекает по свободнорадикальному механизму. Она инициируется введением в реактор небольших количеств кислорода или органических пероксидов. По этой технологии полиэтилен получается в виде расплава и охлаждается водой с образованием гранул. Поскольку реакция полимеризации протекает по свободнорадикальному механизму, то происходит разветвление цепи полимера и, как следствие этого, образуется материал низкой плотности.

В конце 1950-х годов К. Циглер (ФРГ) установил, что некоторые комплексы переходных металлов, например ацетилацетонат циркония, в присутствии алюминийорганических соединений, например $AlEt_3$, катализируют реакцию полимеризации этилена в мягких условиях — при 1 МПа и 50 °С. В 1952 г. итальянская фирма «Montecatini» приобрела у Циглера лицензию на производство полиэтилена низкого давления. Научный консультант этой фирмы Г. Натта усовершенствовал технологию и применил ее к полимеризации пропилена и высших 1-алкенов. Для этой цели Натта использовал катализатор циглеровского типа, но на основе титана и получил стереорегулярные полимеры. За основополагающие работы по каталитической полимеризации алкенов при низком давлении Циглер и Натта в 1963 г. были удостоены Нобелевской премии.

В результате исследований, проведенных во многих лабораториях различных стран, было установлено, что катализировать полимеризацию этилена и других алкенов способны системы, образованные сочетанием алкил-, гидрид- и галогенсодержащих соединений элементов I—III групп периодической си-

стемы и комплексов переходных металлов IV—VIII групп: титана, ванадия, хрома, циркония, — а также скандия, тория и урана. Промышленные катализаторы Циглера — Натта обычно готовят взаимодействием $TiCl_3$ или $TiCl_4$ и $AlEt_3$ или $AlEt_2Cl$ [14, 15]. Детали способа приготовления катализаторов промышленные фирмы держат в секрете. Считают, что активным центром катализатора является октаэдрический комплекс титана, содержащий четыре хлоридных лиганда и одну алкильную группу. Шестое координационное место является вакантным. Его занимает молекула этилена или пропилена, образуя π-комплекс. В π-комплексе происходит перегруппировка типа внедрения этилена в связь титан — алкильный углерод. В результате образуется новый алкильный комплекс и освобождается координационное место. Его занимает другая молекула алкена, и реакция внедрения в связь повторяется.

Обрыв цепи связан с переносом на металл атома водорода от β-углеродного атома:

$$\text{Ti—CH}_2\text{CH}_2\text{R}' \longrightarrow \text{Ti—H} + \text{CH}_2\text{=CHR}'.$$

Гидридный комплекс может быть вновь превращен в алкильный внедрением этилена в связь Ti—H:

$$\text{Ti—H} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{Ti—C}_2\text{H}_5.$$

Этот процесс приводит к регенерации катализатора и позволяет начать новую полимерную цепь. Процесс роста полимерного лиганда в среднем продолжается до молекулярной массы 50 000.

На механизм полимеризации в литературе [16] имеется другая точка зрения, согласно которой координационным полиэдром каталитически активного комплекса титана является тригональная бипирамида. Алкильный лиганд занимает в нем положение промежуточное между двумя октаэдрическими вакансиями. При координации алкена образуется октаэдрический комплекс с последующей перегруппировкой по типу внедрения в связь.

Существуют и другие взгляды на механизм полимеризации на катализаторах Циглера — Натта. В частности, допускается участие в активном центре двух ионов металла, например, титана и алюминия. Их представляют связанными в двухъядерный комплекс посредством хлоридных мостиков.

Сущность функционирования таких активных центров также сводится к росту полимерной цепи за счет реакции внедрения алкена в связь металл—углерод.

В заключение отметим, что катализаторы Циглера — Натта на основе переходных металлов VIII группы способствуют отщеплению от алкильного лиганда β-атома водорода, т. е. обрыву цепи. Поэтому с использованием соединений элементов VIII группы, в частности никеля, получают не полимерные, а олигомерные и димерные продукты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К главе 1

1. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. М.; Л.: Химия, 1966. 631 с.
2. *Butler D. G., Creaser I. I., Dyke S. F., Sargeson A. M.*//Acta Chem. Scand. 1978. V. A. 32, № 9. P. 789.
3. *Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И.* Закономерность транснлияния И. И. Черняева. М.: Наука, 1977. 183 с.
4. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1977. Т. 3, № 12. С. 1876.
5. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 3. С. 335.
6. *Кукушкин Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. Н.* Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. Л.: ЛГУ, 1981. 175 с.
7. *Yeh A., Scott N., Taube H.*//Inorg. Chem. 1982. V. 21, № 7. P. 2542.

К главе 2

1. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 5. С. 596.
2. *Рябчиков Д. И.*//Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР. 1947. Вып. 20. С. 139.
3. *Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Патрабанш К. М.*//ЖОХ, 1986. Т. 56, № 1. С. 173.
4. *Casella L., Gullotti M.*//Inorg. Chem. 1983. V. 22, № 16. P. 2259.
5. *Юсупов В. Г., Насирдинов С. Д., Парпиев Н. А.*//Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 6. С. 921.
6. *Guengerich C. P., Schug K.*//Inorg. Chem. 1983. V. 22, № 9. P. 1401.
7. *Гэрбэлэу Н. В.* Реакции иа матрицах. Кишинев, «Штиинца», 1980. 182 с.

К главе 3

1. Гидриды переходных металлов/Под ред. Э. Мюттертайза. М.: Мир, 1975.
2. *Olgemöller B., Beck W.*//Inorg. Chem. 1983. V. 22, № 6. P. 997.
3. *Green M. L. H., Jones D. J.*//Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1965. V. 7. P. 115.
4. *Ginsberg A. P.*//Transition Metal. Chem. 1965. V. 1. P. 111.
5. *Dennis P. A., Bennett M. A.*//Inorg. Chem. 1984. V. 23, № 14. P. 2110.
6. *Feirugia L., Green M. L. H.*//Chem. Commun. 1975. № 11. P. 416.
7. *Коломников И. С., Григорян М. Х.*//Усп. химии. 1978. Т. 47, № 4. С. 603.
8. *Slater S. G., Lusk R., Schumann B. F., Darensbourg M.*//Organometallics. 1982. V. 1, № 12. P. 1662.
9. *Freni M., Giusto D., Romiti R.*//J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33, № 12. P. 4093.
10. *Allano V. G., Bellon P. L., Ciani G.*//J. Organometal. Chem. 1971. V. 31, № 1. P. 75.

К главе 4

1. *Chatt J., Vallarino L. M., Venanzi L. M.*//J. Chem. Soc. 1957. № 6. P. 2496.
2. *Stern E. W., Spector M. L.*//Proc. Chem. Soc. 1961, № 10. P. 370.
3. *Tsuji J., Takahashi H., Morikawa M.*//Tetrahedron Lett. 1965. № 49. P. 4387.
4. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1979. Т. 5, № 12. С. 1856.
5. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 2. С. 201.
6. *Kaska W. C.*//Coord. Chem. Rev. 1983. V. 48, № 1. P. 1.
7. *Gramer R., Lindsey R. V.*//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 5. P. 3534.
8. *Ketley A. D., Fisher L. P., Berlin A. J.* a. o.//Inorg. Chem. 1967. V. 6, № 4. P. 657.
9. *Tayim H. A.*//Chem. Ind. (London). 1970. № 46. P. 1468.
10. *Tsuji J.*//Acc. Chem. Res. 1969. V. 2, № 5. P. 144.
11. *Tsuji J.*//Acc. Chem. Res. 1973. V. 6, № 1. P. 8.
12. *Hüttel R.*//Synthesis. 1970. № 5. P. 225.
13. *Baker R.*//Chem. Rev. 1973. V. 73, № 5. P. 487.
14. *Trost B. M.*//Tetrahedron. 1977. V. 33, № 20. P. 2615.
15. *Hegedus L. S.*//Tetrahedron. 1984. V. 40, № 13. P. 2434.
16. *Hartley F. R.*//Chem. Rev. 1969. V. 69, № 6. P. 799.

К главе 5

1. Органические синтезы через карбонилы металлов/Под ред. И. Уэндера, П. Пино. М.: Мир, 1970. 374 с.
2. *Ryang M.*//Organomet. Chem. Rev. 1970. V. A5, № 1. P. 67.
3. *Кукушкин Ю. Н.* Лиганды координационных соединений. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. 73 с.
4. *Fischer E. O., Schneider J., Neugebauer D.*//Monatshefte Chem., 1983. Bd. 114, № 8/9. S. 851.
5. *Blackborow J. R., Daroda R. J., Wilkinson G.*//Coord. Chem. Rev. 1982. V. 43, May. P. 17.
6. *Behrens H.*//Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 1.
7. *Angelici R. J., Denton D. L.*//Inorg. chim. acta. 1968. V. 2, № 1. P. 3.
8. *Clark H. C., Jacobs W. J.*//Inorg. Chem. 1970. V. 9, № 5. P. 1229.
9. *Darensbourg D. J., Darensbourg M. Y.*//Inorg. Chem. 1970. V. 9, № 7.
10. *Angelici R. J.*//Acc. Chem. Res. 1972. V. 5, № 10. P. 335.
11. *Krucn T., Noack M.*//Chem. Ber. 1964. Bd 97, № 6. S. 1693.
12. *Singh M. M., Angelici R. J.*//Inorg. Chem. 1984. V. 23, № 17. P. 2691, 2999.
13. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1986. Т. 12, № 2. С. 147.

К главе 6

1. *Hieber W.*//Z. Naturforsch. 1950. Bd. 5B, № 3. S. 129.
2. *Hieber W., Böckly E.*//Z. anorg. allgem. Chem. 1950. Bd. 262, № 6. S. 344.
3. *Klages F., Mönkemeyer K.*//Naturwissenschaft. 1950. Bd. 37, № 9. S. 210.
4. *Klages F., Mönkemeyer K.*//Chem. Ber. 1950. Bd. 83, № 6. S. 501.
5. *Chatt J., Pombeiro A. J. L., Richards R. L.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, № 3. P. 492.
6. *Pombeiro A. J. L., Richards R. L.*//Trans. Metal. Chem. 1980. V. 5, № 5.
7. *Grundy K. R., Robertson K. H.*//Organometallics. 1983. V. 2, № 12. P. 1736.
8. *Willis S., Manning A. R., Stephens F. S.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. № 1. P. 186.
9. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 12. С. 1606.

К главе 7

1. *Freeman W. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105, № 9. P. 2725.
2. *Harrowfield J. MacB., Sargeson A. M.*//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101, № 6. P. 1514.
3. *Adcock P. A., Keen F. R., Smythe R. S., Snow M. R.*//Inorg. Chem. 1984. V. 23, № 15. P. 2336.
4. *Дьяченко С. А., Стеценко А. И., Володарский Л. Б. и др.*//Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 7. С. 1051.
5. *Дьяченко С. А., Шарова Л. П., Стеценко А. И. и др.*//Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 10. С. 1493.
6. *Кириченко В. Н., Ларионов С. В., Михайлов И. А. и др.*//ЖНХ. 1984. Т. 29, № 11. С. 2835.
7. *Ларионов С. В., Косарева Л. А., Богуславский Е. Г.*//Изв. АН СССР: Сер. хим. 1984. № 11. С. 2592.
8. *Храненко С. П., Беляев А. В., Володарский Л. Б.*//Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 2. С. 227.
9. *Шелудяков Ю. Л., Голодов В. А., Сокольский Д. В.*//ДАН СССР. 1979. Т. 249, № 3. С. 658.
10. *Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А.* Химия этилеиимина. М.: Наука, 1966. 256 с.
11. *Dremer O. R., Ham G. E.* Ethylenimine and other asiridines. New York — London: Acad. Press, 1969. 323 p.
12. *Scherzer J., Phillips P. K., Clapp L. B., Edwards J. O.*//Inorg. Chem. 1966. V. 5, № 5. P. 847.
13. *Isomura K., Uto Kuniharu, Taniguchi H.*//Chem. Commun. 1977. № 19.
14. *Alper H., Prickett J. E., Wollowitz S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99, № 13. P. 4330.
15. *Sakakibara T., Alper H.*//Chem. Commun. 1979, № 10. P. 458.
16. *Faria Dos Santos F. P., Schuchardt U.*//J. Organometal. Chem. 1984. V. 263, № 3. P. 385.

К главе 8

1. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1981. Т. 7, № 3. С. 323.
2. *Зильберман Е. Н.* Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. 447 с.
3. *Ariyaratne J. K. P., Green M. L. H.*//J. Chem. Soc. 1963. № 5. P. 2976.
4. *Зильберман Е. Н.*//Усп. химии. 1984. Т. 53, № 9. С. 1548.
5. *Butler D. G., Greaser I. I., Dyke S. F., Sargeson A. M.*//Acta Chem. Scand. 1978. V. A32, № 9. P. 789.
6. *Сумарокова Т. Н., Славинская Р. А.*//Ж. орг. хим. 1975. Т. 11, № 12. С. 2516.
7. *Славинская Р. А., Сумарокова Т. Н., Тембер-Ковалева Т. А.*//Изв. АН Каз.ССР: Сер. хим. 1980, № 1. С. 41.
8. *Сумарокова Т. Н., Славинская Р. А., Литвяк И. Г., Выхрест Н. Ю.*//ЖОХ. 1980. Т. 50, № 10. С. 2331.
9. *Ellis R. W., Purcell W. L.*//Inorg. Chem. 1982. V. 21, № 2. P. 834.
10. *Буслаев Ю. А., Глушкова М. А., Чумаевский Н. А. и др.*//Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 4. С. 457.
11. *Глушкова М. А., Чумаевский Н. А., Ершова М. М., Хмелевская Л. В.*//Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 2. С. 193.
12. *Cramer R. E., Panchanatheswaran K., Gilje J. W.*//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106, № 6. P. 1853.
13. *Favero G., Morvillo A.*//J. Organometal. Chem. 1984. V. 260, № 3. P. 363.

К главе 9

1. *Барановский В. И., Сизова О. В.*//Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. С. 801.
2. *Нефедов В. И., Синицын Н. М., Салынь Я. В., Байер Л.*//Коорд. химия, 1975. Т. 1, № 12. С. 1618.
3. *Hoffman R., Chen M. M. L., Elian M. a. o.*//Inorg. Chem. 1974. V. 13, № 11. P. 2666.
4. *Mingos D. M. P.*//Inorg. Chem. 1973. V. 12, № 5. P. 1209.
5. *Enemark J. H., Feltham R. D., Riker-Nappier J., Bizot K. F.*//Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 3. P. 625.
6. *Bottomley F., Brooks W. V. F., Clarkson S. G., Tong S. B.*//Chem. Commun. 1973. № 23. P. 919.
7. *Haymore B. L., Ibers J. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96, № 10. P. 3325.
8. *Mašek J.*//Inorg. chim. Acta Rev. 1969. V. 3. P. 99.
9. *Dolcetti G., Hoffman N. W., Collman J. P.*//Inorg. chim. Acta. 1972. V. 6, № 4. P. 531.
10. *Grundy K. R., Reed C. A., Roper W. R.*//Chem. Commun. 1970. № 22. P. 1501.
11. *Reed C. A., Roper W. R.*//J. Chem. Soc. A. 1970. № 18. P. 3054.
12. *LaMonica G., Freni M., Senini S.*//J. Organometal. Chem. 1974. V. 74, № 1. P. 57.
13. *Clarkson S. G., Basolo F.*//Inorg. Chem. 1973. V. 12, № 7. P. 1528.
14. *Trogler W. C., Mazzilli L. G.*//Inorg. Chem. 1974. V. 13, № 4. P. 1008.
15. *Laing K. R., Roper W. R.*//Chem. Commun. 1968, № 22. P. 1568.
16. *Grundy K. R., Laing K. R., Roper W. R.*//Chem. Commun. 1970. № 22. P. 1500.
17. *Gwost D., Caulton K. G.*//Inorg. Chem. 1974. V. 13, № 2. P. 414.
18. *Kubota M., Phillips D. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97, № 19. P. 5637.
19. *Кукушкин Ю. Н., Данилина Л. И., Панина Н. С.*//Коорд. химия. 1977. Т. 3, № 10. С. 1451.

К главе 10

1. *Allen A. D., Senoff C. V.*//Chem. Commun. 1965. № 24. P. 621.
2. *Chatt J.*//Pure Appl. Chem. 1970. V. 24, № 2. P. 425.
3. Проблемы координационной химии/Под ред. К. Б. Яцимирского. Киев: Наукова думка, 1977. 180 с.
4. *Colquhoun H. M.*//Acc. Chem. Res. 1984. V. 17, № 1. P. 23.
5. *Sutton D.*//Chem. Soc. Rev. 1975. V. 4, № 3. P. 443.

К главе 11

1. *Хадсон Р.* Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 361 с.
2. *Buckler S. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84, № 16. P. 3093.
3. *Cadogan J. I. G.*//Quart. Rev. 1962. V. 16, № 2. P. 208.
4. *Vančova V., Ondrejovič G., Gazo J.*//Chem. Zvesti. 1976. V. 30, № 1. P. 86.
5. *Rimbault J., Pierrard J. C., Hugel R.*//Bull. Soc. chim. France. 1976. № 11—12. P. 1705.
6. *Кукушкин Ю. Н., Агеева Е. Д., Седова Г. Н. и др.*//Коорд. химия. 1977. Т. 3, № 12. С. 1872.
7. *Кукушкин Ю. Н., Седова Г. Н.*//Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 1. С. 27.
8. *Bohle D. S., Jones T. C., Rickard C. E. F., Roper W. R.*//Chem. Commun. 1984. № 13. P. 865.
9. *Parshall G. W.*//Acc. Chem. Res. 1970. V. 3, № 4. P. 139.

К главе 12

1. *Jackson W. G., Lawrence G. A., Lay P. A., Sargeson A. M.*//Chem. Commun., 1982. № 1. P. 70.
2. *Черняев И. И.*//Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР. 1926. Вып. 4. С. 243.
3. *Черняев И. И.*//Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР. 1927. Вып. 5. С. 102.
4. *Чугаев Л. А., Кильтынович С. С.*//Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР. 1921. Вып. 2. С. 70.
5. *Черняев И. И.*//Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР. 1928. Вып. 6. С. 40.
6. *Черняев И. И., Муравейская Г. С., Кораблина Л. С.*//ЖНХ, 1965. Т. 10, № 1. С. 300.
7. *Черняев И. И., Адрианова О. Н., Лейтес Н. Ш.*//ЖНХ. 1961. Т. 6, № 2. С. 497.
8. *Волков В. М., Волкова Л. С.*//ЖНХ. 1971. Т. 16, № 9. С. 2592.
9. *Волкова Л. С., Волков В. М.*//ЖНХ. 1971. Т. 16, № 9. С. 2594.
10. *Кукушкин Ю. Н.*//ЖНХ. 1984. Т. 29, № 1. С. 3.

К главе 13

1. *Hoots J. E., Lesch D. A., Rauchfuss T. B.*//Inorg. Chem. 1984. V. 23, № 20. P. 3130.
2. *Schmidt G., Ritter G.*//Chem. Ber. 1975. Bd. 108, № 9. S. 3008.
3. *Treichel P. M., Werber G. P.*//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90, № 7. P. 1753.
4. *Lindoy L. F.*//Coord. Chem. Rev. 1969. V. 4, № 1. P. 41.
5. *Кукушкин Ю. Н.*//ЖНХ. 1986. Т. 31, № 11. С. 2821.
6. *Deutsch E., Root M. J., Nosco D. L.*//Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. 1982. V. 1. P. 269.

К главе 14

1. *Коновалов Л. В., Погарева В. Г.*//Ж. структ. хим. 1981. Т. 22, № 3. С. 159.
2. *Oliveira L. A. A., Toma H. E., Giesbrecht E.*//Inorg. Chim. Acta. 1977. V. 22, № 2. P. 269.
3. *Taqui Khan M. M., Mehreen A., Arunk K.*//Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 46, № 1. P. 137.
4. *Yeh A., Scott N., Taube H.*//Inorg. Chem. 1982. V. 21, № 7. P. 2542.
5. *Riley D. P., Sumate R. E.*//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106, № 11. P. 3179.
6. *Кукушкин Ю. Н., Седова Г. Н., Буданова В. Ф.*//ЖНХ. 1980. Т. 25, № 1. С. 200.
7. *Roundhill D. M., Roundhill S. G. N., Beaulieu W. B., Bagchi U.*//Inorg. Chem. 1980. V. 19, № 11. P. 3365.
8. *Benefiel A., Roundhill D. M., Fultz W. C., Rheingold A. L.*//Inorg. Chem. 1984. V. 23, № 21. P. 3316.
9. *Ichimura A., Nosco D. L.; Deutsch E.*//Inorg. Chem. 1985. V. 24, № 11. P. 1674.

10. *Fanizzi E. P., Natile G., Maresca L. a. o.*//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1984. № 7. P. 1467.
11. *Jackson W. G., Sargeson A. M.*//Inorg. Chem. 1976. V. 15, № 8. P. 1986.

К главе 15

1. *Boeyens J. C. A., Herbstein F. H.*//Nature. 1966. V. 211. P. 588.
2. *Yamaguchi A., Penland R., Mizushima S. a. o.*//J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80, № 3. P. 527.
3. *Szargan R.*//Z. Chem. 1982. Bd. 22, № 5. S. 86.
4. *Петрухин О. М., Нефедов В. И., Сальынь Я. В., Шевченко Н. М.*//ЖНХ. 1974. Т. 19, № 5. С. 1418.
5. *Chaudhuri P., Weighardt K., Nuber B., Weiss J.*//Chem. Commun. 1985. № 5. P. 265.
6. *Сибирская В. В., Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1978. Т. 4, № 7. С. 963.
7. *Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Сибирская В. В.*//Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 10. С. 1299.

К главе 16

1. *Имянитов Н. С.*//Коорд. химия. 1983. Т. 9, № 2. С. 147.
2. *Crean F. M., Schug K.*//Inorg. Chem. 1984. V. 23, № 7. P. 853.
3. *Boucher H., Sargeson A. M., Sangster D. F., Sullivan J. C.*//Inorg. Chem. 1981. V. 20, № 11. P. 3719.
4. *Сахарова Ю. Г., Петров В. Н., Логинов В. И.*//ЖОХ. 1978. Т. 48, № 10. С. 2277.
5. *Сахарова Ю. Г., Борисова Г. М., Логинов В. И.*//ЖНХ. 1978. Т. 23, № 2. С. 376.
6. *Curtis N. J., Dixon N. E., Sargeson A. M.*//J. Amer. Chem. Soc., 1983. V. 105, № 16. P. 5347.
7. *Schmidtke H. H., Schönherr T.*//Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. Bd. 443, № 6. S. 225.
8. *Yang D., House D. A.*//Polyhedron. 1983. V. 2, № 12. P. 1267.
9. *Аблов А. В., Попова А. А., Самусь Н. М.*//ЖНХ. 1970. Т. 15, № 2. С. 462.
10. *Аблов А. В., Попова А. А., Самусь Н. М.*//ЖНХ. 1972. Т. 17, № 2. С. 565.
11. *Ford P. C.*//Inorg. Chem. 1971. V. 10, № 10. P. 2153.
12. Химия псевдогалогенидов/Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. Киев: Вища школа, 1981. 359 с.
13. *Кукушкин Ю. Н., Кукушкин В. Ю.*//Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 3. С. 291.

К главе 17

1. *Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С.* Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.
2. *Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
3. *Накамура А., Цуцуи М.* Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983. 231 с.
4. *Ганкин В. Ю., Гуревич Г. С.* Технология оксосинтеза. Л.: Химия, 1981.
5. Пат. 849548, Германия, 1938.
6. *Roelen O.*//Angew. Chem. 1948. Bd. 60, № 3. S. 62.
7. *Reppe W.*//Liebigs Ann. Chem. 1953. Bd. 582, № 1/2. S. 1.
8. *Фальбе Ю.* Синтезы на основе окиси углерода. — Л.: Химия, 1971. 216 с.
9. *Сыркин В. Г.* Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 198 с.
10. *Smidt J., Hafner W., Jira R. u. a.*//Angew. Chem. 1959. Bd. 71, № 5. S. 176.
11. *Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К.*//ДАН СССР. 1960. Т. 130, № 4. С. 820.
12. *Моисеев И. И.* π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 240 с.
13. *Кукушкин Ю. Н.*//Коорд. химия. 1979. Т. 5, № 12. С. 1856. Там же. 1982. Т. 8, № 2. С. 201.
14. *Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А.* Комплексные металлорганические катализаторы. — Л.: Химия, 1969. 208 с.
15. *Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С.* Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. 415 с.
16. *Авдеев В. И. и др.*//Ж. структ. химии. 1977. Т. 18, № 3. С. 525.